CHIMICA POPOLARE

ILLUSTRATA

DI

ALESSIO CLERC

Milano — EDOARDO SONZOGNO — Editore

14 — Via Pasquirolo — 14

Prezzo Cent. 10.

Stanza 9 Scaff. 9 Palc. 4 N. 3

ALESSIO CLERC

CHIMICA POPOLARE

CHIMICA POPOLARE

PER

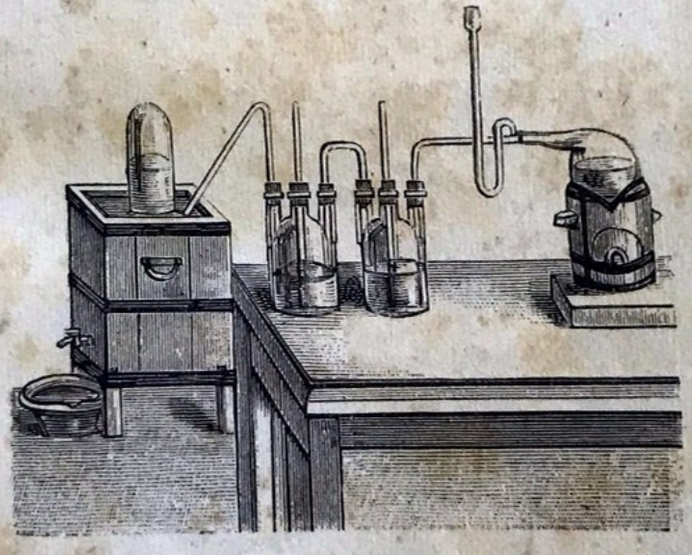
ALESSIO CLERC

TRADUZIONE CON NOTE ED AGGIUNTE

DELL' ING. AMERICO ZAMBELLI

METALLOIDI — METALLI — CHIMICA ORGANICA

Illustrata da 227 incisioni.



MILANO
EDOARDO SONZOGNO, EDITORE
14 — Via Pasquirolo — 14

1886.

BIBLIOTECA COMUNALE
IMOLA

CHIMICA

G. Metzu

IL CHIMICO

CHIMICA POPOLARE

LIBRO PRIMO

METALLOIDI

CAPITOLO I.

Preliminari.

Origini della chimica. — Fu detto e ripetuto le mille volte che la CHIMICA è nata nel giorno in cui le razze umane, separandosi dalle razze animali propriamente dette, concepirono l'idea di modificare il sistema della primitiva loro alimentazione, sostituendo alle carni crude degli animali uccisi alla caccia, la carne cotta bollita o arrostita, ai grani, alle bacche, alle erbe, ai frutti selvatici, all'acqua limpida e pura delle sorgenti, i succhi spremuti e fermentati di quei frutti, le farine provenienti dallo schiacciamento di quei grani, la cottura e la miscela di quelle erbe. La pratica precedette dunque, come sempre, la teoria; il che vien dimostrato, fra mille altri esempi, dall'antico uso della fermentazione. La teoria di questo importante fenomeno chimico non data che da pochi anni, e sino da' tempi più antichi si sapeva trarne partito per variare il gusto degli alimenti e delle bevande. L'antichità più remota parla del vino; i Germani, al dire di Tacito, conoscevano una bevanda fatta con orzo e convertita, mediante la fermentazione, in una specie di vino: era la birra. Fin dall'epoca dei Faraoni, si sapeva frangere le ulive e servirsi dell'olio per l'illuminazione e per l'alimentazione, e la Bibbia c'informa che gli Israeliti, al tempo di Mosè, fabbricavano il loro pane col lievito.

La scoperta dei metalli, dell'oro, dell'argento, del piombo, dello stagno si perde nella notte dei tempi, e le operazioni alle quali dan luogo la loro estra-

zione e le loro leghe si eseguivano appo i popoli più antichi. Il piombo e lo stagno formavano un ramo importante del commercio dei Fenici e dei Cartaginesi con la Spagna e con le isole britanniche, che ritraevano grandissimo lucro dalla ricchezza delle loro miniere di stagno. Questi due metalli erano impiegati per raffinare l'oro e l'argento. Il *litargirio* (ossido di piombo), risultato di quella operazione, si chiamava *crisite* o *argirite*. Essi fabbricavano del *minio* calcinando della galena o abbrustolendo della biacca, e se ne servivano, nella pittura, come del litargirio, per ottenere il color rosso; in medicina, per la preparazione degli impiastri. Adoperavano dello *stimmi* o solfuro di antimonio per la medicatura delle piaghe recenti e per annerire le ciglia, ed un solfuro arsenicale come pasta depilatoria.

Il *solfo* naturale, sì comune intorno all'Etna ed al Vesuvio, fu raccolto sino dalla più remota antichità; era considerato come una condensazione della materia del fuoco, di cui più tardi fu fatto un ente speciale, sotto il nome di *flogistico*, del quale dovremo parlare trattando della combustione (ossigeno). Gli Ebrei preparavano del *borith* (carbonato di potassa) e del *neter* (natron o carbonato di soda) per l'imbiancatura delle stoffe. I medici di Roma adoperavano il nitrato di potassa come diuretico. Il sale, la calce, l'argilla, il cristallo di rocca e il vetro erano parimente di uso quotidiano. L'arte d'imbalsamare i cadaveri risale a più di seimila anni, poichè Erodoto ci ha lasciato i particolari più minuti intorno ai metodi di imbalsamazione usati dagli Egizii, dove il vino di palma, l'olio di cedro, la salamoja di natron e gli aromi di varie specie rappresentavano una parte importantissima. Gli Ebrei, gli eroi di Omero, indossavano vesti di porpora e di colori svariati, il che prova che conoscevano l'azione che gli alcali, gli acidi e taluni sali metallici possono esercitare sulle materie coloranti, e i loro colori erano preparati e combinati con molta perizia. È noto altresì che la scienza dei veleni era molto ben conosciuta dagli antichi, e ch'essi sapevano estrarre sostanze venefiche da tutti e tre i regni della natura.

Ma, in mezzo ai molti fatti di cui, sino dai più lontani tempi, eransi impadronite l'industria e le arti necessarie alla vita materiale dell'uomo, non si vedono sorgere che qua e là alcune viste teoriche, dottrinali, mancanti d'ogni legame pratico. La mitologia dei Greci e dei Romani contiene, secondo alcuni scrittori moderni, tutti i segreti della chimica, sotto una forma mistica ed allegorica. Laonde il mito che rappresenta Giove che si trasforma in pioggia d'oro alluderebbe alla distillazione dell'oro degli alchimisti. Per gli occhi di Argo, trasformati in coda di pavone, bisognerebbe intendere il solfo, a motivo dei diversi colori che questo può prendere sotto l'azione del calore. La favola d'Orfeo nasconderebbe la quintessenza dell'oro potabile. Finalmente il mito di Deucalione e Pirra conterrebbe tutto il mistero della chimica, ecc. Ma tutte codeste analogie allegoriche, senza dubbio altro non sono che esagerazioni dello spirito di sistema.

Verso il III od il IV secolo dell'èra volgare, comparve l'*arte sacra*, vale a dire la *chimica*, ravvolta in simboli e dogmi religiosi; ma il nome di *chimica* non incominciò ad essere adoperato che sullo scorcio del IV secolo. Alessandro d'Afrodisia, celebre commentatore di Aristotile, parla per il primo di *strumenti chimici* o meglio *chiici*, trattando della fusione e della calci-

nazione. Questa parola di *chiico* dà forse la vera spiegazione della etimologia della parola *chimica*, che verrebbe da *cheo* o *cheuo*, verbo greco che significa *colare* o *fondere*, nondimeno alcuni autori fanno derivare il vocabolo *chimica* da *Chemme* o *Chimme*, vocabolo con cui designavasi l'Egitto, vera culla di questa scienza.

« Tutto il regno dell'Egitto, dice Olimpiodoro, si è mantenuto per mezzo di quell'arte. Non era permesso dedicarvisi che ai sacerdoti. La *fisica psammurgica* (un po' più oltre l'autore dà il nome di *chimica*) era l'occupazione dei re. Qualunque sacerdote o scienziato che avesse osato propagare gli scritti degli antichi era messo fuori della legge. Egli possedeva la scienza, ma non la comunicava. Appo gli Egiziani era legge il non pubblicare nulla su questo soggetto. Non bisogna far carico a Democrito ed agli antichi in generale, se si sono astenuti dal parlare della grande opera... »

Agli adepti dell'arte sacra succedettero per tutta la durata del medio evo gli *alchimisti*. Grande fu il loro numero, ed è inutile parlare delle loro vane speculazioni, l'*arte ermetica* non essendo stata, in realtà, di alcun utile pratico. Sino alla fine del secolo XVI, nonostante alcuni infruttuosi tentativi, l'alchimia regnò sovrana; e fu solo nel secolo XVII, dopo l'impulso che le impressero gli immortali lavori di Lavoisier, che la chimica occupò finalmente un posto fra le scienze esatte, ed acquistò quello straordinario sviluppo che attualmente la distingue.

Di mano in mano che procederà il nostro studio, e quando se ne presenterà la occasione, faremo non pertanto menzione di ciò che la moderna chimica deve agli alchimisti ed agli scienziati dell'antichità e del medio evo.

Definizioni. — Ricordiamo qui, brevemente, le definizioni che abbiamo date nella *Fisica Popolare*.

I *corpi*, vale a dire tutto quello che occupa una certa estensione dello spazio, tutto quello che, in una guisa qualsiasi, colpisce uno o più dei nostri sensi, si dividono in *corpi semplici* od *elementi* e in *corpi composti*.

I *corpi semplici* sono quelli i quali non contengono che una specie di materia. I *corpi composti*, al contrario, sono quelli che contengono almeno due specie di materie, vale a dire che sono formati da varii corpi semplici combinati insieme.

Ci sono 66 corpi semplici, compresovi il *gallio*, di recente scoperto; i metalloidi sono in numero di 15, ed i metalli in numero di 51. Ne abbiamo già dato l'elenco nei preliminari della *Fisica*.

La *chimica* ha per oggetto di studiare le modificazioni permanenti e profonde che i corpi provano nella loro costituzione per il mutuo contatto delle loro parti più intime; essa può eziandio o distruggerli o ricomporli.

I corpi semplici sono pur essi composti di *atomi;* una riunione di atomi forma una *molecola*. Due forze, dette *molecolari*, agiscono continuamente sugli atomi; la prima, chiamata *attrazione*, tende ad avvicinarli; l'altra forza, che all'opposto tende ad allontanarli continuamente, è la forza di *espansione*. La forza di attrazione prende il nome di *coesione* quando riunisce gli atomi di un corpo semplice, e di *affinità* quando riunisce gli atomi di un corpo composto.

Quando in un corpo la coesione è grandissima, il corpo è allo *stato solido;*

quando è debole, quando le diverse molecole sono mobilissime, e scorrono o scivolano più o meno le une sulle altre, il corpo è allo *stato liquido*. Se infine la coesione è surrogata dalla forza di *espansione*, il corpo è allo stato gasoso.

Tutti i corpi possono presentarsi a vicenda in questi tre stati.

Non insisteremo sulle diverse proprietà dei corpi; *estensione*, *impenetrabilità*, *porosità*, *compressibilità*, *divisibilità*, *elasticità*, *mobilità*, *inerzia* di cui abbiamo parlato a lungo nella *Fisica* (*Nozioni preliminari*, capitolo II); e nemmeno ritorneremo sopra la *fusione*, la *solidificazione*, la *soluzione*, la *vaporizzazione*, la *liquefazione* e la *cristallizzazione*, che già ci sono note (*Calore*, capitoli VI e VII); nè sulla differenza fra i corpi *elettro-positivi* od *elettro-negativi* (*Elettricità statica*). Ci basta spiegare dapprima il significato di alcuni vocaboli spesso adoperati in chimica:

L'*analisi* è la operazione che ha per iscopo di isolare i componenti di un corpo, dimodochè ciascuno di essi ricomparisca colle proprietà che lo caratterizzano. Vi sono due sorta di analisi: l'*analisi per via asciutta*, che procede per mezzo del calore, e l'*analisi per via umida*, per mezzo di reattivi. C'è anche l'*analisi qualitativa*, la quale ricerca soltanto le diverse sostanze che formano un composto, e l'analisi *quantitativa*, che ne determina la quantità e il peso. La *sintesi*, operazione contraria, prende ciascuno degli elementi che compongono un corpo e lo ricostituisce.

Ogni corpo che permette di operare la separazione delle parti concorrenti a formare un corpo composto è un *agente;* se accerta soltanto la loro presenza col fare apparire le loro proprietà distintive, è un *reattivo* o *reagente* ed i fenomeni che fa in tal guisa comparire sono *reazioni chimiche*. Laonde, ove si gettino sull'acqua alcune gocce di una decozione di corteccia di quercia e che si veda quell'acqua diventar nera, la corteccia di quercia è un *reagente;* una *reazione chimica* si è prodotta nell'acqua, svelando in essa la presenza del ferro, perchè il solo ferro ha la proprietà di colorare in nero la corteccia di quercia.

Si dà il nome di *precipitato* ad ogni solido separato repentinamente da un liquido in particelle infinitamente tenui e che si depongono più o meno rapidamente in fondo ai vasi in conseguenza della loro insolubilità. Questo fenomeno che è sempre dovuto ad un'azione chimica, è quel che si chiama *precipitazione*.

Quando due corpi diversi sono uniti, possono esserlo per *combinazione* o per *mescolanza*. In una *combinazione* i corpi sono uniti in guisa da formarne un altro che, per effetto di certe speciali proprietà, differisce dagli elementi che hanno servito a formarlo; in una *mescolanza* ciascuno dei corpi conserva le sue proprietà. Nel primo caso, è un nuovo corpo perfettamente omogeneo; nel secondo, si può, mediante il microscopio, riconoscere i diversi elementi, e, rigorosamente parlando, separarli. L'acqua, a cagion d'esempio, come vedremo fra breve, è formata dalla *combinazione* dei gas ossigeno ed idrogeno; ma nulla v'ha in essa che ricordi l'uno o l'altro dei componenti; essa ha proprietà affatto diverse dall'uno e dall'altro. All'opposto, la polvere da cannone, formata di salnitro, di solfo e di carbone, è una *mescolanza*. Infatti per intima che sia questa mescolanza, poichè una buona polvere riceve più di

30 000 colpi di maglio, per difficile che sia distinguere in quella polvere impalpabile gli elementi che la costituiscono, basta gettar sovr'essa un poco di acqua per levare dapprima il salnitro, poi lavare il residuo con solfuro di carbonio per separare il solfo ed il carbone.

La combinazione di due metalli porta il nome di *lega;* se il mercurio è uno di quei due metalli, la combinazione si chiama *amalgama.*

Leggi delle combinazioni. — Numeri proporzionali. — Equivalenti. — Il *peso* di un corpo composto è esattamente uguale al totale del *peso* di ciascuno degli elementi che lo compongono; questo carattere persiste sempre. L'evidenza di questa legge non è stata ben compresa se non allorquando Lavoisier introducendo l'uso della bilancia nei laboratori, ha dotato i chimici di un metodo veramente scientifico per tener dietro alle diverse modificazioni dei corpi. D'onde è venuto l'assioma: *Nulla si crea, nulla si distrugge; ma soltanto tutto si trasforma.* La materia, secondo le sue associazioni o dissociazioni, riveste tale o tal altro aspetto; ma il suo peso è sempre lo stesso. Dunque le diverse combinazioni dei corpi si determinano col peso.

La legge che presiede a quelle combinazioni, detta *legge delle proporzioni multiple*, o dei *rapporti semplici*, dimostrata da Dalton, nel 1807, può enunciarsi in questa guisa: *Tutti i corpi si associano sempre nelle stesse proporzioni multiple.*

Infatti, sieno messi di fronte due corpi, che abbiano delle affinità l'uno per l'altro: la *combinazione* non si effettuerà che nel caso che quei corpi sieno fra loro in *rapporti di peso*, rapporti sempre gli stessi e che è impossibile modificare. Così, per esempio, l'azoto si combina con l'ossigeno in cinque proporzioni diverse. Per uno stesso peso 14 d'azoto, l'ossigeno interviene per il peso 8, 16, 24, 32, 40, che sono i multipli 8. Si hanno in tal guisa i composti seguenti:

Il primo contiene:	azoto	14	e ossigeno	8	(1×8)
Il secondo »	»	14	»	16	(2×8)
Il terzo »	»	14	»	24	(3×8)
Il quarto »	»	14	»	32	(4×8)
Il quinto »	»	14	»	40	(5×8)

Altre volte i rapporti di peso sono un poco più complicati; così il manganese si combina con l'ossigeno nelle proporzioni seguenti:

Il primo contiene:	manganes	28	e ossigeno	8	(1×8)
Il secondo »	»	28	»	12	(1 1/2×8)
Il terzo »	»	28	»	16	(2×8)
Il quarto »	»	28	»	24	(3×8)
Il quinto »	»	28	»	28	(3 1/2×8)

È ben vero che la combinazione si effettuererebbe ancora, quand'anco queste proporzioni non ci fossero, ma essa non si effettuerebbe integralmente, e resterebbe un residuo senza impiego dell'uno o dell'altro corpo.

Questo rapporto invariabile non è in generale semplice: così il rapporto di 8 d'ossigeno a 39,2 di potassio (peso di quei due corpi che si uniscono per formare la potassa) non è un rapporto semplice. All'opposto, si giunge a

trovare un rapporto semplice, quando, invece dei pesi, si considerano i volumi dei corpi ridotti allo stato gasoso. Gay-Lussac è quegli che, dopo molti esperimenti, ha concretato questo fatto, che gli permise di stabilire le seguenti leggi:

1.° *Quando due gas si combinano, i volumi dei gas che entrano in combinazione sono sempre in rapporto semplice;*

2.° *Il volume del corpo composto, considerato allo stato gasoso, è anche in rapporto semplice coi volumi dei componenti;*

3.° *Quando i gas si combinano in volumi uguali, in generale non havvi contrazione;*

4.° *Si ha contrazione quando i volumi che si combinano sono disuguali.*

Si sono detti *numeri proporzionali* i numeri che indicano per ogni corpo i pesi del corpo stesso suscettibili di combinarsi. Questi numeri non rappresentano quantità assolute, ma bensì i pesi relativi secondo i quali i corpi si combinano fra loro. Si chiamano *equivalenti* le quantità diverse di peso, che possono sostituirsi le une alle altre per costituire combinazioni dello stesso ordine: i *protossidi*, per esempio, sono *ossidi* formati per mezzo delle combinazioni di una molecola di un corpo semplice qualunque con una molecola di ossigeno.

Il *protossido d'idrogeno* ovvero *acqua* è formato per mezzo delle combinazioni di una molecola d'idrogeno e di una molecola d'ossigeno; se supponiamo che la molecola d'idrogeno pesi 1, troviamo che la molecola d'ossigeno pesa 8. Se sostituiamo all'idrogeno una molecola di un altro corpo, quale per esempio il *potassio*, per produrre un'altro *protossido*, troviamo che 1, peso della molecola d'idrogeno, sarà spostato da una quantità di quel metallo che peserà 39,2 per unirsi alla molecola d'ossigeno che pesa 8; questi 39,2 di potassio equivalgono dunque a 1 d'idrogeno, ed essendosi supposto che 1 sia il peso di quella molecola od il valore del suo equivalente, 39,2, che è il peso della molecola di potassio, sarà parimente il peso dell'equivalente di quel metallo.

In cotal guisa e con metodi diversi si è quindi potuto giungere a determinare il peso delle molecole di tutti i corpi semplici, vale a dire i loro *equivalenti*. Diamo più innanzi (pag. 15 e 16) le tavole degli equivalenti di tutti i corpi semplici.

Abbiam detto che una molecola d'idrogeno, che pesa 1, forma una molecola d'acqua per mezzo della sua combinazione con una molecola d'ossigeno che pesa 8; ne risulta che la molecola d'acqua, ovvero il suo equivalente, pesa $1+8=9$. D'onde consegue che la molecola, o meglio l'*equivalente* di un corpo composto, è formato dalla somma degli equivalenti che lo hanno prodotto. Per conseguenza, l'equivalente del potassio che pesa 39,2, unendosi all'equivalente dell'ossigeno che pesa 8 per produrre la potassa, risulterà che l'equivalente di questo corpo è $39,2+8=47,2$.

L'osservazione delle reazioni ha dimostrato che un corpo qualunque, che faccia parte di uno composto, non può essere spostato che da un corpo della stessa specie, sia esso semplice o composto, e da uno stesso numero di equivalenti; vale a dire che un metallo può essere surrogato da un altro metallo o da un metalloide che abbia, come i metalli, un'attitudine elettrica

positiva; un metalloide non può essere surrogato che mediante un altro metalloide, ammenochè non sia elettro-positivo. Nei sali, l'equivalente di un acido non può essere spostato che mediante quello di un altro acido, e, reciprocamente, l'equivalente di una base mediante quello di un'altra base.

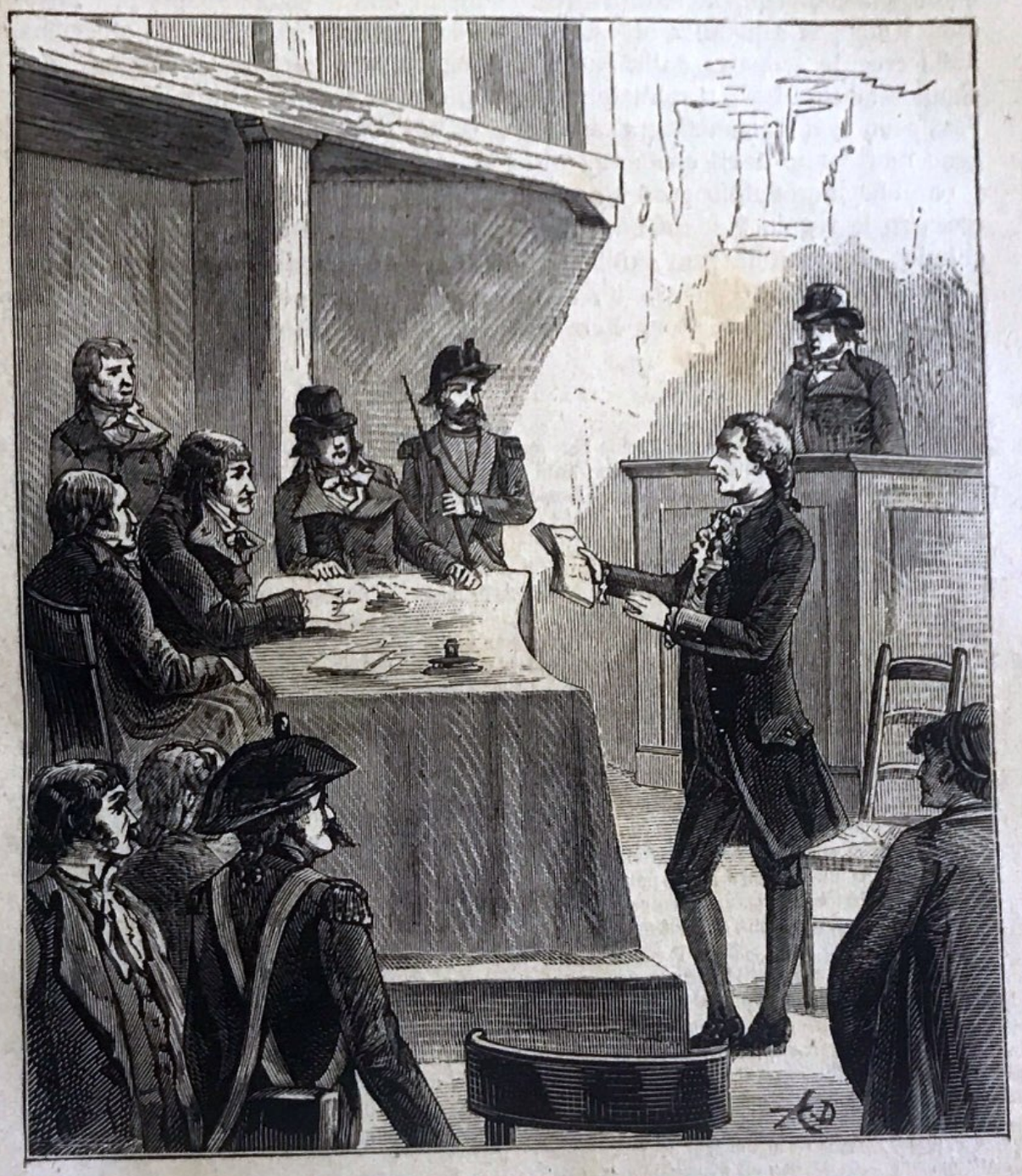


Fig. 2. — LAVOISIER DINANZI AL TRIBUNALE RIVOLUZIONARIO.

Nomenclatura chimica. — La *nomenclatura* è il complesso delle regole adottate per nominare i corpi. In ogni tempo si è sentito il bisogno d'indicare per mezzo di nomi simili i corpi che hanno fra loro grandi analogie fisiche o chimiche; ma soltanto nel secolo scorso furono presentate regole precise e razionali atte a presiedere a questa nomenclatura. A Guyton di

Morveau è dovuta l'idea della attuale classificazione; essa fu poi stabilita, nel 1787, da Lavoisier (1), con la cooperazione di Guyton, Fourcroy e Berthollet. Questa nomenclatura non solo indica per mezzo di nomi simili i corpi che hanno proprietà analoghe, ma indica eziandio, mediante il solo nome dei composti, la natura degli elementi che li compongono. Siccome, in quel tempo, si attribuiva all'ossigeno un' importanza grandissima, giustificata dalla recente scoperta dalla parte che ha questo corpo nei fenomeni della combustione e della respirazione, si ammise per i corpi composti dove entra l'ossigeno una nomenclatura speciale, ed un'altra per i corpi di cui l'ossigeno non è uno degli elementi.

Sarebbe impossibile proseguire lo studio della chimica, se non si conoscessero le regole fondamentali della nomenclatura, vale a dire la lingua del chimico. Dunque daremo subito talune spiegazioni indispensabili.

Diciamo anzitutto che, in un corpo composto, non entrano spessissimo che due corpi semplici, e allora è un *composto binario;* talvolta ce ne sono tre,

---

(1) LAVOISIER (Antonio Lorenzo), l'uomo più completo, e fors' anche, al dire di Dumas, il più grande che la Francia abbia prodotto nelle scienze. Nato a Parigi il 16 agosto 1743 figlio di un ricco negoziante, ebbe a maestri gli uomini più dotti di quel tempo, l'abate di Lacaille per le matematiche e l'astronomia, Jussieu per la botanica, Guettard per la geologia, Rouelle per la chimica. A ventun anni, era già laureato dall'Accademia delle scienze, di cui fu membro a venticinque anni. Allora si dedicò esclusivamente alle scienze, e, lavoratore instancabile, domandò il posto di appaltatore generale più che altro per sopperire alle spese di esperimenti dispendiosi. Nel 1776, fu nominato direttore della fabbricazione delle polveri e dei salnitri, e, a prezzo di esperimenti che poco mancò gli costassero la vita, come anche a Berthollet, riuscì a quintuplicare la produzione, liberando in tal guisa la Francia dal tributo che essa pagava all' Inghilterra ed all'Olanda. Deputato supplente all' Assemblea nazionale, fu nominato, nel 1791, commissario della Tesoreria e, per semplificare la percezione delle imposte propose un nuovo piano sotto il titolo: *Della ricchezza territoriale.* Formò parte eziandio della commissione nominata dalla Convenzione incaricata di creare il nuovo sistema di pesi e misure, e, come tesoriere dell'Accademia, riordinò i conti e gli inventarii. Come scienziato, lo si può dire il padre della chimica moderna; dai suoi studii, assidui e meravigliosi, è uscita la nuova dottrina chimica, formulata in una guisa chiara e precisa nel suo *Trattato di chimica*, pubblicato nel 1789, e solo da quell'epoca questa scienza ha preso gli andamenti di una scienza esatta. Ma questo lavoratore indefesso, questo scienziato laborioso, indagatore universale, fu in politica e nelle terribili circostanze che allora la Francia attraversava, un colpevole. Avrebbe dovuto abbandonare il suo posto di appaltatore generale; ma, dice Beniamino Gastineau, l' insaziabilità sembra essere stato il suo principale difetto. Non solamente conservò privilegi esorbitanti, contro i quali la Rivoluzione doveva necessariamente sollevarsi, ma non lo si vide mai fra i partigiani della libertà; portò nella politica il suo spirito dispotico e autoritario. Vittima del suo amore per la ricchezza, fu compreso nella infornata dei ventotto appaltatori generali che, l'8 gennajo 1794, scontarono con la vita le loro concussioni ed i loro atti reazionarii (fig. 2 a pag. 9). « Un uomo sì raro e sì straordinario come Lavoisier, ha scritto Lalande, avrebbe dovuto esser rispettato dagli uomini meno istruiti e più malvagi; per condannarlo bisognava che il potere fosse caduto in mano di una bestia feroce. » Inspirandosi a quella requisitoria, i fabbricatori di biografie non tralasciarono di rimproverare alla Rivoluzione su tutti i toni la morte di Lavoisier. « Ma perchè i più tristi possano ricredersi, dice Hœfer, bisogna anzitutto insegnar loro quello che ignorano. Bisognava mostrare a quella « bestia feroce » che essa avrebbe commesso un delitto di lesa umanità immolando un uomo che con i suoi studii e con le sue scoperte aveva dilatato i confini della scienza; bisognava esporre agli sguardi di tutti che Lavoisier consacrava il suo tempo, il suo patrimonio e le rendite della sua carica a produrre nell'ordine intellettuale una rivoluzione grande al pari di quella che si produceva allora nell'ordine politico e sociale; bisognava mostrare che quelle due rivoluzioni erano sorelle, e che sarebbe stato macchiare la patria di un delitto irreparabile col mandare sul patibolo uno dei suoi più gloriosi figli. L'Accademia delle scienze avrebbe onorato sè stessa, se fosse andata in corpo davanti al tribunale rivoluzionario a reclamare uno dei suoi membri; se mediante uno sforzo supremo avesse tentato di strappare alla ignoranza popolare ed alle passioni scatenate una vittima sì illustre. » Perchè non è intervenuta? perchè Guyton di Morveau, Fourcroy, non solamente suoi colleghi all'Accademia, ma anche membri della Convenzione, non hanno tentato di salvarlo? Forse perchè non poteva essere salvato.

ed è un *composto ternario;* di rado quattro, *composto quaternario;* ed ancor più di rado cinque. La combinazione oltrepassa anche questo limite, ma allora i composti non son più che rarità.

Composti ossigenati. — I corpi semplici che, combinandosi coll'ossigeno, formano composti aventi il sapore dell'aceto più o meno intollerabile, e che, solubili, arrossano la *tintura turchina di tornasole* (1), sono degli *acidi.*

I corpi semplici che, combinandosi coll'ossigeno, formano dei composti che neutralizzano le proprietà degli acidi, e che, solubili, ridanno il turchino alla tintura di tornasole arrossata mediante un acido, sono *ossidi basici* o più semplicemente *basi.*

I corpi semplici che, combinandosi coll'ossigeno, formano un composto che non presenta nè le proprietà degli acidi nè quelle delle basi, sono ossidi neutri.

Il corpo *ternario* formato dalla combinazione di un acido e di una base è chiamato un *sale.*

Acidi. — L'ossigeno, combinandosi collo stesso corpo in differenti proporzioni, dà origine a diversi acidi, che differiscono, talvolta anche molto, a segno tale che, in una stessa serie, uno dei termini può essere un veleno, l'altra una sostanza innocua, l'uno solubile, l'altro insolubile, ecc. Per distinguere quei diversi composti, si è convenuto di aggiungere la desinenza ICO al nome del corpo che, combinato con l'ossigeno, ne contiene più, e la desinenza OSO a quello che ne contiene di meno. Se non vi è che un composto, esso conserva la desinenza ICO. Se esiste un composto che contenga più ossigeno ancora di quello terminato in OSO e meno di quello terminato in ICO si mette dinanzi al nome del corpo la proposizione IPO (sotto); si mette parimente la proposizione IPO dinanzi al composto che ne contiene meno di quello terminato in OSO. Finalmente si mette la preposizione IPER (sopra) dinanzi al nome del composto che contiene più ossigeno ancora del composto in ICO.

Laonde, prendendo ad esempio i cinque acidi formati coll'ossigeno da una

---

(1) Il *tornasole* è una materia colorante di un turchino violetto che viene tratta da una specie di eliotropio chiamato *croton tinctorium* e da certi licheni. In commercio, lo si trova sotto due stati, in pezzi, o in pani, preparato in Alvernia con varie specie di licheni ai quali si mescola la metà del loro peso di cenere che si riduce in pasta bagnandole con orina. La sua proprietà di cambiare di colore alla presenza di un acido non è una particolarità esclusiva di questa sostanza; quasi tutte le materie coloranti provano cambiamenti più o meno profondi. Così, per esempio, il color turchino della maggior parte dei fiori e specialmente quello della viola mammola, diventa rosso a contatto degli acidi, e verde a contatto degli alcali. Il succo di cavolo rosso è nello stesso caso. Ove si facciano digerire i fiori secchi di rosa rossa nello spirito di vino, quei fiori perdono il loro colore senza colorire sensibilmente il liquido. Con l'aggiunta di una goccia di acido solforico, questo acquista tosto una tinta rossa bellissima; se vi si versa un poco di alcali, passa al verde.

Il colore del tornasole prova i suoi cambiamenti in virtù di una causa diversissima; essi sono dovuti a vere combinazioni fra questa materia colorante e l'agente chimico che reagisce sovr'essa. Il tornasole in pani del commercio è un composto di materia colorante rossa e di alcali. Quando si mette questo composto turchino a contatto con un acido, questo si impadronisce dell'alcali e mette in libertà la materia colorante del tornasole, che allora comparisce col suo colore rosso primitivo. Se, su quel colore rosso, si versa della potassa, quell'alcali, unendosi con essa, forma nuovamente il composto turchino che un altro acido può distruggere di nuovo, senza che la materia colorante provi alcuna alterazione.

stessa quantità di cloro, avremo, seguendo l'ordine decrescente delle proporzioni di ossigeno:

Acido IPER*clor*ICO,
— *clor*ICO,
— IPO*clor*ICO,
— *clor*OSO,
— IPO*clor*OSO.

Ossidi. — Quando un corpo semplice non forma con l'ossigeno che un solo ossido neutro o basico, lo si indica facendo seguire la parola *ossido* dal nome del corpo semplice. Es.: *ossido di carbonio* (ossido neutro), *ossido di zinco* (base).

Se lo stesso corpo forma più ossidi che differiscono l'uno dall'altro, per la proporzione di ossigeno, che varia secondo i numeri 1, 1 $^1/_2$, 2, 3, di rado al disopra, si indicano quei diversi ossidi per mezzo dei vocaboli PROTO, per il meno ossigenato, SESQUI (1 $^1/_2$); BI o DEUTO (2); TRI (3). Quando s'incontra un ossido meno ossigenato del protossido, lo si chiama SUB-OSSIDO. Dunque si avrebbe, seguendo l'ordine decrescente delle proporzioni d'ossigeno:

TRIOSSIDO di manganese,
BIOSSIDO di manganese,
SESQUIOSSIDO di ferro,
PROTOSSIDO di rame,
SUB-OSSIDO di mercurio.

Molti ossidi sono indicati per mezzo dei nomi sotto i quali erano in passato conosciuti, laonde si dice *acqua* invece di *protossido d'idrogeno*, *potassa*, invece di *protossido di potassio*, *soda* invece di *protossido di sodio*, *calce* invece di *protossido di calce*, *sale marino* invece di *cloruro di sodio*, ecc., ecc.

Sali. — I sali essendo forniti dalla combinazione di un acido e di una base, il loro nome deve ricordare ciascuno dei corpi binarii che li formano. Si nominano dunque l'acido e la base l'uno dopo l'altro separandoli per mezzo della preposizione DI, cambiando la desinenza OSO dell'acido in ITO e la sua desinenza ICO in ATO.

Es.: L'*acido carbon*ICO, forma con la *calce* il *carbon*ATO *di calce;*

L'*acido iposolfor*ICO forma con la *potassa*, l'*iposolf*ATO *di potassa;*

L'*acido solfor*ICO forma col *protossido di ferro* il *solf*ATO *di protossido di ferro;*

L'*acido solfor*OSO forma con la *potassa* il *solf*ITO *di potassa;*

L'*acido ipoclor*OSO forma con la *calce* l'*ipoclor*ITO *di calce.*

Idrati. — L'acqua talvolta fa la parte di acido di fronte a basi energiche. Si dà ai composti formati in tal guisa il nome di *idrati;* laonde l'*idrato di potassa* è il composto dell'acqua con l'*ossido di potassio.*

Taluni acidi si combinano in varie proporzioni con una stessa base; i sali che ne risultano possono contenere 1, 1 $^1/_2$, 2 e 3 equivalenti d'acido; allora si mettono i prefissi *sesqui, bi* o *tri,* davanti al nome dell'acido.

Es.: *Sesquicarbonato di soda* (per 1 $^1/_2$ equivalente d'acido ed 1 equivalente di base).

Bicarbonato di soda (per 2 equivalenti d'acido ed 1 equivalente di base).

Fig. 3. — LAVOISIER.

Se all'opposto il sale contiene 1, 1 $^1/_2$, 2 o 3 equivalenti di base per 1 equivalente d'acido, si usano le parole *sesquibasico*, *bibasico*, *tribasico*.

Es.: *Azotato bibasico di mercurio* (per 2 equivalenti di base ed 1 equivalente d'acido);

Azotato tribasico di mercurio (per 3 equivalenti di base ed 1 equivalente di acido).

Finalmente, due sali che contengono uno stesso acido con basi diverse si combinano talvolta insieme; si chiama *sale doppio* il risultato della combinazione.

Es.: *Solfato doppio d'allumina e di potassa* (1 equivalente di solfato d'allumina ed 1 equivalente di solfato di potassa).

Composti non ossigenati. — Quando un metalloide diverso dall'ossigeno si combina con un metallo, si dà la desinenza URO al metalloide, facendolo seguire dal nome del metallo. Quando due metalloidi si combinano insieme, si dà la desinenza URO e si mette per il primo il metalloide elettro-negativo; poi si mette il metalloide elettro-positivo. Quando si combinano in varie proporzioni, contenendo il composto 1 equivalente dell'elemento elettro-positivo, si adoperano, come per gli ossidi, le parole PROTO, SESQUI, BI, TRI, TETRA, PENTA.

Es.: *Cloruro d'arsenico* (cloro ed arsenico);

Carburo d'idrogeno (carbonio e idrogeno);

Protocloruro di ferro (1 equivalente di cloro ed 1 equivalente di ferro);

Sesquicloruro di ferro (1 $^1/_2$ equivalenti di cloro ed 1 equivalente di ferro);

Bicloruro di stagno (2 equivalenti di cloro ed 1 equivalente di stagno);

Trisolfuro di fosforo (3 equivalenti di solfo ed 1 equivalente di fosforo);

Tetrasolfuro di potassio (4 equivalenti di solfo ed 1 equivalente di potassio);

Pentasolfuro di potassio (5 equivalenti di solfo ed 1 equivalente di potassio).

Quando due composti binarii, che abbiano lo stesso elemento elettro-negativo, si combinano, s'indica il composto aggiungendo la parola *doppio*. Es.: Il *cloruro di platino* combinandosi col *cloruro di potassio* forma il *cloruro doppio di platino e di potassio*.

Idracidi. — Talune combinazioni di un metalloide con l'ossigeno, e fra le altre quelle dello solfo, del fluoro, del cloro, del bromo, del jodio, godono delle proprietà degli acidi, hanno il sapore agro e tingono in rosso la tintura di tornasole. Per queste si fa eccezione alla regola; si indicano sotto il nome di *idracidi* e si nominano facendo terminare in ICO il nome del corpo elettro-negativo seguito dal nome del corpo elettro-positivo.

Es.: *Acido solfidrico* (SOLF-IDR-ICO), la combinazione del solfo con l'idrogeno;

Acido cloridrico (CLOR-IDR-ICO) la combinazione del cloro con l'idrogeno.

Nondimeno l'uso ha adottato i nomi di *idrogeno solforato* per indicare l'*acido solfidrico*, *idrogeno carbonato*, *idrogeno arsenicato*, invece di *carburo*, *arseniuro d'idrogeno*.

Si ha parimente l'abitudine di estendere la regola degli idracidi a tutti i composti binarii, non ossigenati, che godono proprietà analoghe a quelle degli acidi ossigenati. Laonde la combinazione del solfo e del carbonio, che fa la parte d'acido di fronte ai solfuri alcalini, si chiama *acido solfocarbonico*.

Notazioni simboliche. — Gli antichi chimici avevano avuto l'idea di surrogare, nelle scritture, i nomi dei corpi per mezzo di segni tolti, per esempio, per i metalli, dai segni astronomici che rappresentavano i pianeti dei quali si era dato il nome ai metalli. Berzelius (1) prendendo questa idea, la trasformò in una ottima guisa, appoggiandosi sulla legge degli equivalenti, e in tal modo completò la nomenclatura di Lavoisier. Rappresentò ogni corpo per mezzo di un simbolo o segno abbreviativo, che è o la prima lettera del nome di quel corpo, o quella ed una delle seguenti. Questi simboli non rappresentano soltanto la natura del corpo: Berzelius vi collegò un' idea precisa, indicando eziandio il loro equivalente reale, dimodochè scrivendo O, per esempio, simbolo dell'ossigeno, si rappresenta esattamente l'equivalente di quel corpo, ovvero 8; scrivendo H, simbolo dell'idrogeno, si rappresenta 1 d'idrogeno; S richiama alla mente 16 di solfo; C, 6 di carbonio, e così via via, vale a dire l'equivalente di quel corpo.

Le formule sono *empiriche* o *razionali*. Le prime esprimono in equivalenti la composizione dei corpi; esse sono la espressione dell'analisi di quel corpo. Le seconde, per converso, enunciano la veduta teorica secondo la quale possiamo rappresentarci il modo di disposizione o la combinazione delle parti costituenti del corpo. Laonde le formule KSO^4 è la formula *empirica* del solfato di potassa, mentre KO,SO^3 è la formula razionale.

Ecco la tavola dei corpi semplici, dei loro simboli e dei loro equivalenti, nella quale i corpi che presentano proprietà chimiche analoghe, sono riuniti per formare gruppi distinti:

NOMI DEI CORPI	SIMBOLI	O = 100	H = 1	NOMI DEI CORPI	SIMBOLI	O = 100	H = 1
Metalloidi.							
Ossigeno	O	100	8	Azoto	Az o N	175	14
Solfo	S	200	16	Fosforo	Ph	400	31
Selenio	Se	491	39,75	Arsenico	As	937,5	75
Tellurio	Te	806,05	64,5				
				Carbonio	C	75	6
Fluoro	Fl	239,8	19	Boro	Bo	136,15	11
Cloro	Cl	443,2	35,5	Silicio	Si	266,7	14
Bromo	Br	978,3	80				
Jodio	I	1578,2	127	Idrogeno	H	12,5	1

(1) BERZELIUS (Gian Giacomo), illustre chimico svedese, uno dei fondatori della chimica moderna, di cui ha chiarito ed arricchito quasi tutte le parti (1779-1848). Figlio di un cappellano, ebbe a maestro il chimico Gahn, che gli comunicò la sua precisione, la sua esattezza e la sua sagacia. Ben predisposto dallo studio della medicina e delle scienze naturali, si collocò in prima linea fra gli analizzatori ed i classificatori. Per quarant'anni, i suoi giudizii sulle opere dei suoi contemporanei, che formulava nelle sue *Relazioni annuali dei progressi della Chimica,* pubblicate nella sua qualità di segretario perpetuo dell'Accademia delle scienze di Stoccolma, erano aspettati con impazienza ed accettati con rispetto dal ceto degli scienziati. Ha goduto vivente degli onori che meritava il suo immenso sapere: la sua morte fu un lutto per tutta l'Europa. Il numero dei suoi lavori è immenso. Fra le sue opere didattiche bisogna citare il suo *Trattato di Chimica,* tradotto in francese nel 1829.

NOMI DEI CORPI	SIMBOLI	O = 100	H = 1	NOMI DEI CORPI	SIMBOLI	O = 100	H = 1
Metalli.							
Potassio	K	490	39,2	Zinco	Zn	406,6	33
Sodio	Na	287,2	23	Gallio	Ga	»	70
Litio	Li	80,37	7	Vanadio	Va	855,8	68,5
Tallio	Tl	»	204	Cadmio	Cd	696,8	56
Cesio	Cs	»	133	Indio	In	»	56,7
Rubidio	Ru	»	85	Uranio	Ur	750	60
Calcio	Ca	250	20				
Stronzio	St	548	45,75	Tungsteno	Tu	1188,4	92
Bario	Ba	858	68,5	Molibdeno	Mo	598,5	48
				Osmio	Os	1244,2	99,5
Magnesio	Mg	158	12	Tantalio	Ta	»	91
Manganese	Mn	344,7	27,5	Titanio	Ti	314,7	25
				Stagno	Sn	735,3	59
Alluminio	Al	170,98	13,75	Antimonio	Sb	806,5	120
Glucinio	Gl	87,06	13,8	Niobio	Nb	1250	47
Zirconio	Zi	420	45				
Ittrio	Yt	»	30,85	Rame	Cu	395,6	31,5
Torio	Th	»	57,75	Piombo	Pb	1294,5	103,5
Cerio	Ce	»	47,25	Bismuto	Bi	1330	212
Lantanio	La	»	45				
Didimio	Di	»	48	Mercurio	Hg	1250	100
Erbio	Er	»	38	Palladio	Pd	665,2	53,25
Terbio	Tb	»	115	Rodio	Rh	652,1	52
Pelopio	Pe	»	85	Rutenio	Ru	646	52
Ferro	Fe	350	28	Argento	Ag	1350	108
Nickel	Ni	369,7	29,5	Platino	Pt	1232	99,5
Cobalto	Co	369	29,5	Iridio	Ir	1233,2	98,5
Cromo	Cr	328	26,25	Oro	Au	1227,8	98,2

Mediante questi simboli dei corpi semplici, si ottiene la formula di un corpo composto, dal doppio punto di vista della natura degli elementi che lo compongono e della proporzione in peso di ciascuno di essi; bisogna peraltro ricordarsi di scrivere l'elemento elettro-negativo per il secondo, mentre nel linguaggio lo si nomina per il primo. Così l'ossido di piombo, composto di ossigeno e di piombo, si scriverà PbO; e questa formula non significa soltanto una quantità qualunque di ossido di piombo, ma l'equivalente, ovvero $8+103{,}5=111{,}5$ di questo ossido. Quando si ha un certo numero di equivalenti di una formula semplice o composta, lo si indica con la cifra che rappresenta quel numero, mettendolo alla sinistra della formula; laonde, per rappresentare due equivalenti di acqua, si scriverà 2HO; in questo caso, la cifra moltiplica tutti i simboli della formula; ma quando deve essere moltiplicato uno solo dei simboli, lo si indica mediante cifre messe come *esponente* a destra, in alto o in basso del simbolo che solo deve essere moltiplicato. Quindi un composto di 2 equivalenti di manganese e di 3 di ossigeno, si scrive: Mn^2O^3. Quando due corpi composti sono combinati insieme, le formule di più corpi sono separate per mezzo di una virgola, mettendo il corpo elettro-negativo per l'ultimo; ma, se è moltiplicato soltanto uno dei due corpi composti, sia esso elettro-positivo o elettro-negativo, lo si mette per il secondo. Laonde il bicarbonato di soda, che contiene un equivalente di soda e 2 di acido carbonico, si scrive $NaO,2CO^2$. Quando due sali sono

combinati insieme per formare un sale doppio, si scrivono, una dopo l'altra, le formule dei due sali, fra parentesi e separate per mezzo di una virgola. Così, per esempio, l'allume, che risulta dall'unione del solfato di potassa col solfato di allumina, si scrive: (KO,SO^3), $(Al^2,3SO^3)$.

Fig. 4. — Le particelle incandescenti che sprizzano da ogni parte quando il fabbro martella....

Per rappresentare le reazioni che si vogliono produrre e i risultati che si devono ottenere, lo si fa sotto forma di equazione o di uguaglianza. Così, per rappresentare l'azione dell'acido solforico idrato sul cloruro di sodio (sale marino), si scrive la formola di quel sale, e la si fa seguire da quella dell'acido solforico, separandola col segno +; poi, per indicare i prodotti di

quella reazione (solfato di soda ed acido cloridrico), si scrive la formula di quei due composti, mettendo fra loro il segno di uguaglianza =, perchè, nel secondo membro della equazione si devono ritrovare, e nella stessa quantità, gli elementi che si trovano nel primo. Si avrà dunque:

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl,$$

formula che indica non soltanto la reazione, ma eziandio, per mezzo della tavola degli equivalenti, le quantità rispettive che si devono prendere di ogni corpo per ottenere il risultato voluto.

CAPITOLO II.

Ossigeno. — Azoto. — Aria.

Ossigeno (O. — *Equivalente in peso = 8; in volume = 1; peso del litro a 0°, alla pressione di 0m,76 = 1gr, 4298*). Una questione spesso agitata è quella di sapere chi, di Lavoisier, Priestley (1) o Scheele (2) ha scoperto l'ossigeno. Ove non s'intenda che il fatto puro e semplice della scoperta di un corpo aeriforme, di un gas speciale, un tale onore non spetta a Lavoisier; ma se a questo fatto s'intende associare al tempo stesso il nome di colui che diede a un fatto nuovo tutto il suo valore, che seppe trarne tutte le conseguenze e che lo ha inalzato all'altezza di un principio, non si dovrà mai separare il nome di Lavoisier dalla scoperta dell'ossigeno. Infatti, senza il genio fecondatore di Lavoisier, gli importanti lavori di Priestley non sarebbero mai diventati la base di una nuova chimica.

Aggiungasi che fu Lavoisier quegli che diede a questo gas il nome di *ossigeno* (dal greco *oxus*, acido; e *gennao*, genero), perchè, combinandosi con un gran numero di corpi, esso dà origine a degli *acidi*, e perchè allora ignoravasi che l'idrogeno possedesse parimente la facoltà di produrne.

Al suo stato naturale, l'ossigeno è un gas incoloro, insipido, inodoro e pochissimo solubile nell'acqua. Fino a questi ultimi anni, era stato conside-

---

(1) Priestley (Giuseppe), scienziato inglese, teologo, fisico e chimico (1733-1804). Erasi dedicato alla carriera ecclesiastica, e, in mezzo a controversie religiose vivissime, e mentre le sue opinioni liberali gli meritavano il titolo di cittadino francese e che il dipartimento dell'Orne lo mandava alla Convenzione, egli rendevasi illustre colle sue scoperte in fisica ed in chimica, sebbene non avesse incominciato ad occuparsi di scienza che a trentadue anni. Costretto ad espatriare, s'imbarcò per l'America, e non trovò il riposo sì a lungo cercato che in una masseria isolata, presso le sorgenti del Susquehannah. I suoi ultimi istanti scorsero in mezzo alle espansioni di quella pietà che aveva animato tutta la sua vita. Morì avvelenato in un pasto, con tutta la sua famiglia, per uno sbaglio che non si è mai potuto comprendere.

(2) Scheele (Carlo Guglielmo), celebre chimico svedese (1742-1786). La sua breve carriera fu delle più dolorose e delle più laboriose. Nato da una famiglia povera, si unì in matrimonio con una vedova, che aveva più debiti che dote, e durò molta fatica a diventar padrone di una piccola farmacia a Kyoping. Nondimeno le sue meravigliose scoperte lo fecero chiamare, più tardi, all'Accademia reale di Stoccolma.

rato come permanente; ma, nel 1877, esso fu liquefatto da Cailletet, poi da Pictet (FISICA, *Calore*). In natura non esiste allo stato di purezza, ma costituisce uno degli elementi dell'aria, dell'acqua e della maggior parte dei corpi organici. Unico agente della combustione propriamente detta e della respirazione degli animali, esso è, per conseguenza, il più importante di tutti i gas.

Molti sono i processi chimici, mediante i quali si ottiene l'ossigeno. Il più semplice è quello di portare ad un forte calore rosso l'*ossido nero* o *biossido di manganese*. L'apparecchio consiste in una storta di terra o di ferro, posta nel *laboratorio*, ovverossia nel piano superiore di un fornello. Il laboratorio è ricoperto di una vôlta nella quale è praticato un foro e che chiamasi *cupola*. In quel foro può essere innestato un tubo di lamiera che serve da camino. Al beccuccio della storta è adattato un tubo di sprigionamento, munito di un' appendice destinata a prevenire l' assorbimento dell' acqua. Questo tubo comunica con una campana piena d' acqua e riversata sull' assicella di una vaschetta. Nel cominciare l'esperimento, si mettono alcuni carboni accesi sotto la storta, poi si riempie il fornello con carbone acceso. In questo modo la storta si riscalda a grado a grado e la si può portare al rosso; allora il biossido nero di manganese abbandona il terzo del suo ossigeno e si cambia in ossido bruno di manganese, indecomponibile a quella temperatura. Cotesta reazione può esprimersi per mezzo della formola: $3MnO^2 = 2O + Mn^3O^4$.

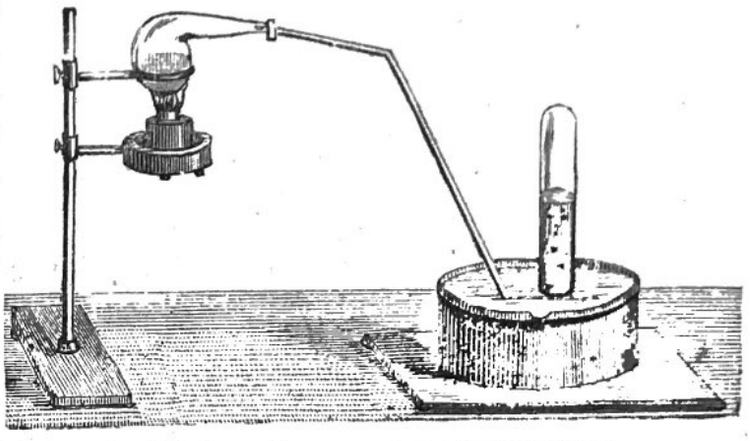


Fig. 5. – PREPARAZIONE DELL' OSSIGENO PER MEZZO DEL CLORATO DI POTASSA.

L'ossigeno ottenuto in tal guisa ben di rado è puro, perchè l'ossido di manganese contiene spesso del carbonato di calce: per ottenerlo più puro, si adopera il *clorato di potassa*. Si introduce questo corpo in una piccola storta di vetro (fig. 5), alla quale, come sempre si pratica, viene adattato, mediante un turacciolo un tubo adduttore, avendo cura che nessuna particella del combustibile penetri nella storta, attesochè ciò produrrebbe una esplosione. Si eleva gradatamente la temperatura; il sale incomincia col fondersi, poi si decompone, e l'ossigeno si sprigiona. Ecco l'equazione della reazione: $KO,ClO^5 = KCl + O^6$, Resta nella storta un sale, il cloruro di potassio.

Boussingault ha applicato alla preparazione dell'ossigeno un altro metodo; egli lo estrae dall' aria, ove si trova allo stato di semplice miscela coll'*azoto;* ma, siccome non si conosce alcun corpo capace d' impadronirsi unicamente di quest' ultimo gas, per estrarre l' ossigeno, si è costretti di farlo entrare dapprima in una combinazione, d' onde lo si possa poi ritirare per mezzo del calore.

L'ossido di bario, o barite, BaO, riscaldato alla temperatura del rosso nascente, ha la proprietà di assorbire una quantità di ossigeno uguale a quella che già contiene, e di trasformarsi in tal guisa in biossido, BaO^2; questo biossido, essendo portato alla temperatura del rosso bianco ed anche del

rosso rosa, abbandona quella nuova quantità di ossigeno per ritornare protossido. Boussingault concepì l'idea di formare il biossido prendendo l'ossigeno nell'aria, in luogo di adoperare l'ossigeno puro; dimodochè, scaldando moderatamente un tubo pieno di barite, e facendovi affluire dell'aria precedentemente purgata dall'acido carbonico che contiene, la trasformazione si opera a meraviglia; il biossido è formato appena il gas che esce dal tubo è aria non privata di ossigeno, e l'operazione è finita. Allora si chiude il robinetto del tubo dal quale si faceva venire l'aria, e di quello dal quale si sprigionava l'azoto, e si apre, all'opposto, il robinetto di un altro tubo che corrisponde ad un gasometro, che è una specie di serbatojo chiuso, che può ricevere il gas in sostituzione dell'acqua che esso contiene. Se allora si inalza opportunamente la temperatura del tubo, l'ossigeno si svolge, e, quando la sua decomposizione è finita, lo si lascia raffreddare per formare nuovamente il biossido, e sempre così alternativamente. L'esperimento, in piccolo, ha potuto essere, in tal guisa, riprodotto per 17 volte; sgraziatamente, in grande, l'esito non ha sino ad ora risposto assolutamente all'aspettativa degli industriali.

Citiamo qui, basate sullo stesso principio, le prove d'illuminazione per mezzo del gas ossigeno, intraprese da alcuni anni a Parigi. È innegabile che la bellezza di questa luce sia straordinaria, pur tuttavia non si può a meno di fare alcune riserve circa i vantaggi che da essa ritraggonsi, ove si debba prestar fede al rapporto indirizzato su tale oggetto al municipio di Parigi. La fabbricazione era fondata sull'uso del *manganato di soda*, decomposto mediante una corrente di vapore d'acqua surriscaldato. Questa reazione fa sprigionare dell'ossigeno al rosso ciliegia. Il manganato vien poscia rigenerato per mezzo del passaggio, a caldo, di una corrente d'aria forzata, che rivivifica la materia per effetto della fissazione dell'ossigeno dell'aria. Le operazioni dovevano succedersi indefinitamente, od almeno per un tempo lungo, diceva Tessié du Motay, l'inventore. In tali condizioni, l'ossigeno poteva esser prodotto a un prezzo bassissimo. Questo era il punto essenziale: la fabbricazione dell'ossigeno a buon mercato. La luce poi si otteneva projettando il gas di carbon fossile ordinario e l'ossigeno sopra una matita cilindrica di *magnesia compressa*, o di *zirconio*, ovvero injettando dell'ossigeno nell'asse di una fiamma ottenuta dalla combustione del gas di carbon fossile, già prima caricato di vapori di olii volatili, ricchi di carbonio. Gli esperimenti pubblici non sono ben riusciti dal punto di vista pratico, vale a dire, considerando il prezzo di costo; ma non bisogna disperare, nè credere che l'ingegnoso metodo di Tessié du Motay non abbia da trovare utili applicazioni.

Abbiamo detto che l'ossigeno è l'unico agente della combustione e della respirazione. Una candela che presenti tuttora alcuni punti *rossi*, vale a dire in *ignizione*, si riaccende infatti con esplosione e istantaneamente quando la si tuffa in un provino pieno di ossigeno (fig. 6, I). Se in un pallone pieno di ossigeno (II), si introduce un carbone incandescente, contenuto in una coppella di terra raccomandata alla estremità di un filo di ferro, lo si vede bruciare con una viva luce, consumarsi rapidamente e alla fine spegnersi a poco a poco. Allora il gas contenuto nel pallone è diventato *acido carbonico*, CO^2, del quale parleremo più innanzi.

Nelle stesse condizioni, il solfo brucia con una fiamma azzurrognola molto intensa, e forma l'*acido solforoso*, SO^2; il fosforo brucia con una luce sfolgorante (III) e produce una polvere bianca che è l'*acido fosforico*, PhO^5. Se in capo a un filo di ferro (IV) girato a spirale, si mette un pezzo di esca accesa, poi si immerge il tutto in una campana piena d'ossigeno e riposante sopra un piatto pieno di acqua, non solamente l'esca brucerà immediatamente e con vivacità, ma lo stesso filo di ferro si arroventerà e brucerà a sua volta con ardore, lanciando vive scintille. In questo esperimento, uno dei primi eseguiti, e dovuto a Ingenhousz, il ferro incandescente si trasforma infatti in ossido di ferro, Fe^3O^4, fonde, e cade a goccioline talmente calde che attraversano l'acqua del piatto e vanno a incrostarsi sul fondo di questo. Le particelle incandescenti che scaturiscono da tutte le parti, quando un fabbro batte col martello un pezzo di ferro arroventato, sono ossido di ferro (fig. 4 a pag. 17). Se invece di un nastro di ferro, si adopera una spirale di magnesio, havvi combustione con una fiamma di un gran splendore, ed il prodotto è della *magnesia*, MgO.

I fenomeni di ossidazione che non alzano notevolmente la temperatura dei

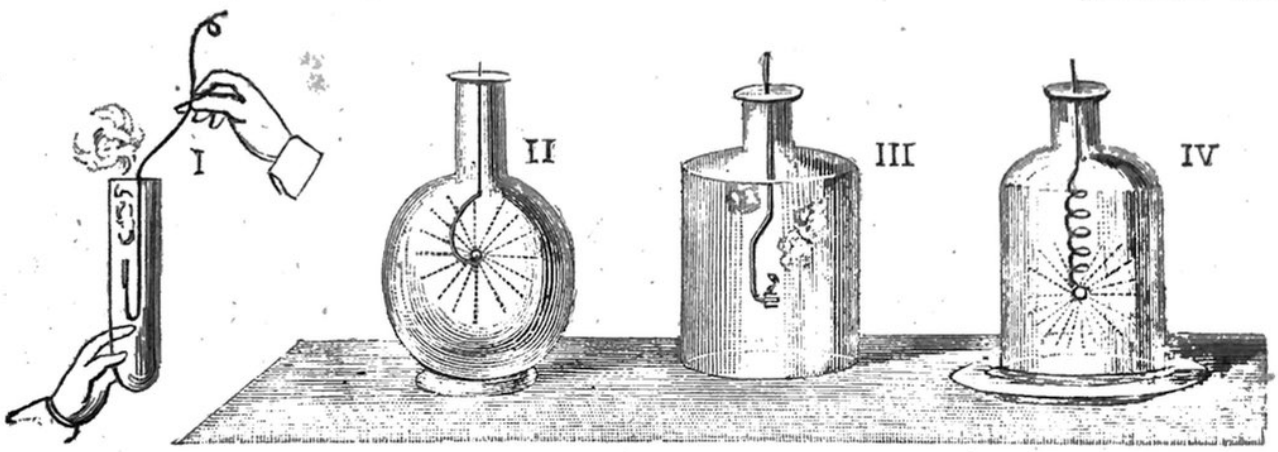


Fig. 6. — COMBUSTIONE NELL'OSSIGENO.

corpi sono combustioni lente. Laonde il ferro, a contatto dell'ossigeno o dell'aria umida, diventa ferro ossidato o ruggine, $2Fe^2O^3,3HO$, in conseguenza di una *combustione*. Di maniera che una ossidazione qualunque può essere indicata colla parola *combustione*, indicazione perfettamente giustificata, perchè il grado più o meno elevato dalla temperatura, dipendendo spesso da circostanze estranee alle reazioni chimiche, non basterebbe per produrre fenomeni chimici analoghi.

La respirazione degli animali è anch'essa un fenomeno di combustione lenta, come lo ha dimostrato Lavoisier nel 1777. Il sangue venoso abbandona nei polmoni il suo acido carbonico e prende in cambio l'ossigeno, che, circolando col sangue persino nei vasi capillari dei varii organi, vi brucia l'eccesso di carbonio che dev'essere espulso. Quella combustione lenta è l'origine del calor animale. Quando la respirazione è lenta, la temperatura segue le variazioni della temperatura dei corpi circostanti, come lo si è osservato negli animali a sangue freddo.

Un corpo, combinandosi coll'ossigeno per formare un composto definito, sprigiona sempre la stessa quantità di calore qualunque sieno le circostanze

nelle quali si opera la combustione; ma i corpi combustibili, come fu già accennato nella *Fisica*, sprigionano a uguaglianza di peso quantità di calore diverse.

Il còmpito dell'ossigeno nella combustione non fu conosciuto che dopo Lavoisier. Sin allora tutti i chimici, ed anche i filosofi spiegavano i fenomeni di combustione per mezzo della celebre teoria del *flogistico*. In questa teoria, tutti i corpi combustibili racchiudono un principio igneo, chiamato *flogistico*. La combustione ha luogo, perchè il flogistico si sprigiona dai corpi; privati che sieno di quel principio elementare, i corpi diventano incombustibili. Per contrario, ogni qual volta esso viene assorbito dai corpi incombustibili, questi acquistano la combustibilità. Il flogistico, sprigionandosi, è animato da un movimento rotatorio, d'onde nascono il calore e la luce che si producono nell'atto della combustione; il calore e la luce sono adunque soltanto due proprietà del flogistico in movimento. I metalli che si calcinano cambiano d'aspetto e perdono le loro proprietà caratteristiche, perchè lasciano sfuggirsi il flogistico che era combinato alle loro proprie sostanze; tornano allo stato metallico, quando si restituisce loro quel principio essenziale, scaldandoli col carbone, con grassi od olii, ecc. Durante la combustione dei vegetali, esso sfugge in olio volatile, ovvero resta in parte col carbone, se non vi fu contatto con l'aria, ecc. In una parola, le proprietà dei corpi ed i fenomeni che si manifestano in tutte le loro scambievoli reazioni hanno per causa unica l'assenza o la presenza, lo sprigionamento o la fissazione di quel flogistico, una specie d'agente universale.

Per rovesciare questa teoria dovuta a Sthal (1) bastava esaminare attentamente quello che accade nell'atto stesso della combustione, e tener conto di tutti i fenomeni che allora si producono; è quanto fecero Lavoisier e Bayen. L'introduzione della bilancia nei laboratorii li mise tosto sulla via di meravigliose scoperte. Sino dal 1772, Lavoisier verificò che il fosforo, il solfo e varii metalli aumentano di peso durante la loro combustione, e ne concluse che, lungi dal perdere uno dei loro principii costituenti, come lo supponeva Stahl, essi fissano un parte dell'aria e aumentano di peso. Bayen (2) dimostrò poi in una maniera rigorosa, nel 1771, che l'ossido rosso di mercurio perde del suo peso quando lo si calcina in un vaso chiuso, senza l'aggiunta di alcuna sostanza combustibile, e che lascia sfuggire un gas particolare ch'egli raccolse, ma del quale non esaminò la natura. Questo fatto, inesplicabile nella teoria di Stahl, spinse Lavoisier ad intraprendere una serie di esperimenti ingegnosi che lo condussero a poco a poco a dimostrare che la combustione risulta dall'assorbimento non dell'aria, ma di un gas speciale, l'*ossigeno*, di

---

(1) Stahl (Giorgio Ernesto), scienziato bavarese (1660-1734), medico del duca di Sassonia Weimar, professore alla università di Halle, poi medico del re di Prussia. Oltre la sua teoria del *flogistico*, ed i suoi studi di chimica, è sopra tutto celebre come fisiologo e autore del sistema dell'*animismo* e *spiritualismo*. Spiegava tutti i fenomeni dell'economia animale mediante un principio immateriale: l'anima; ma riconosceva che, nell'esercizio delle sue facoltà, questa non ha conscienza di sè stessa. In medicina, egli dunque combatteva quelli che riferivano tutti i fenomeni a cause chimiche o meccaniche. Lasciò molte opere.

(2) Bayen (Pietro), farmacista e chimico (1725-1798), addetto come capo farmacista alla spedizione di Minorca nel 1755, poi all'armata di Alemagna nel 1792, dove rese segnalati servigi. Come chimico scoprì il mercurio fulminante, e si rese celebre colle sue ricerche sulla combustione.

cui accertò l'esistenza nell'aria. Dunque esso è l'agente per eccellenza della combustione, è desso che si unisce al corpo che brucia, e il peso del prodotto della combustione è uguale alla somma del peso del corpo combustibile e del peso dell'ossigeno. In tal guisa fu stabilita la nuova teoria della combustione, che il suo autore completò subito dopo con la scoperta del còmpito che ha l'ossigeno nella respirazione.

Ozono. — Il fluido elettrico che ha una gran parte nelle combinazioni dei corpi composti, per modificarli, non ha un'azione minore sui corpi semplici. Poco studiata da principio, essa è ancora mal conosciuta nella maggior parte dei suoi effetti: ma le proprietà speciali riconosciute, in particolare, all'ossigeno elettrizzato, permettono di cercare in quell'azione la causa di moltissimi fenomeni tuttora inesplicati.

La differenza che passa fra l'ossigeno elettrizzato e l'ossigeno ordinario non fu ben accertata che in questi ultimi tempi. Nondimeno alcune osservazioni fatte alla fine del secolo scorso avevano permesso di riconoscere che l'elettrizzazione comunica all'ossigeno delle nuove proprietà. Laonde nel 1783, Van Marum, avendo fatto passare una serie di scintille elettriche in un tubo pieno d'ossigeno, verificò che, sotto l'influenza dell'elettricità positiva, quel corpo contraeva un odor *fosforato* caratteristico, ed entrava con facilità nelle combinazioni chimiche. Riuscì persino a combinare in tal guisa direttamente il mercurio e l'ossigeno. Ciò nondimeno, fu soltanto nel 1840 che Schœnbein, ripetendo e continuando gli esperimenti di Van Marum, caratterizzò il nuovo corpo, al quale diede il nome di *ozono* (dal greco *oze*, odore). Questo chimico ottenne grandi quantità d'*ozono* facendo agire l'aria umida sopra alcuni bastoni di fosforo alla temperatura di 20 in 25 gradi. Non andò guari che la maggior parte dei chimici fecero dell'*ozono* la meta delle loro ricerche e giunsero tutti press'a poco ai medesimi risultati. Marignac e De la Rive trovarono che l'ozono era ossigeno in uno stato particolare di attività chimica; Frémy e Becquerel verificarono quelle proprietà e riconobbero l'influenza del fluido elettrico. Proposero di designarlo sotto i nomi di *ossigeno attivo*, od *ossigeno odorante*, ma il nome d'*ozono* prevalse.

Dal punto di vista fisico, l'ozono non presenta alcuna differenza coll'ossigeno, eccetto quella di essere elettrizzato. Non è una combinazione, è una disposizione speciale delle molecole dell'ossigeno puro, sottomesso alla influenza della elettricità. È noto che l'*ossigeno nascente* gode proprietà speciali. La sua affinità è grandissima e può permettergli di formare combinazioni importanti, mediante il semplice contatto, con la maggior parte degli altri corpi. La rassomiglianza che esiste fra l'ossigeno nascente e l'ozono ha permesso di confrontare quei due gas, e si è giunti alla conclusione che l'ossigeno nascente e l'ozono sono una sola e stessa modificazione dell'ossigeno ordinario. Sebbene esso sembri incoloro sotto un piccolo spessore, in realtà è di un turchino azzurro. Per convincersene, basta frapporre, fra l'occhio ed una superficie bianca, un tubo lungo 2 metri, attraversato da una corrente di ozono. Esso ha un odore forte ed acuto; la sua densità è di 1,6.

L'*ozono* possiede un potere ossidante notevolissimo. Alla temperatura ordinaria, si è potuto, mediante il suo semplice contatto, ossidare l'argento in polvere ed ottenere del *perossido d'argento*, composto che non si ottiene che

a fatica nei laboratorii sotto la influenza degli agenti di ossidazione più potenti.

Secondo gli studi di Schœnbein, i perossidi di manganese, di piombo, di nichel, di cobalto, di bismuto e di vanadio, contengono dell'*ozono* e non producono dell'acqua ossigenata in nessuna delle loro reazioni. Sono stati indicati sotto il nome di *ozonidi*. Decompongono l'acqua ossigenata in acqua ed in ossigeno ordinario. Uniti all'acido cloridrico, quei corpi danno: un cloruro, del cloro e dell'acqua, e la formula è: $MnO^2 + 2ClH = ClMn + Cl + 2HO$. Si riconoscono facilmente perchè colorano in azzurro la tintura di guajaco (1). I perossidi di bario, di calcio, di stronzio, ecc., contengono dell'ossigeno elettrizzato negativamente; per ciò, nelle loro reazioni, danno sempre dell'acqua ossigenata. Schœnbein li chiama *antozonidi*. Questi corpi non esercitano alcuna azione sull'acqua ossigenata. Uniti all'acido cloridrico danno un cloruro e del biossido d'idrogeno: $BaO^2 + ClH = ClBa + HO^2$. Non inazzurrano la tintura di guajaco, ma la scolorano quando è già stata inazzurrata da un *ozonide*. Essi fanno la parte di elementi elettro-positivi rispetto agli *ozonidi*.

L'*ozono* si trova nell'aria, ma in quantità ristrette e variabili, secondo lo stato più o meno elettrico dell'atmosfera. Per riconoscerne la presenza, si adopera una carta inzuppata di una dissoluzione d'*amido* e di *joduro di potassio*. Di fronte all'*ozono*, il potassio si ossida e si trasforma in potassa; il jodio si unisce all'amido e forma del joduro di amido che è di un bel colore turchino. I vegetali ed anche l'acqua, producono grandi quantità d'ozono durante il giorno, ma quella produzione cessa durante la notte. Non si produce la benchè minima quantità d'ozono, anche durante il giorno, quando i vegetali o l'acqua sono sottratti all'azione della luce diretta. Se ne può produrre anche nell'aria, sotto la influenza d'una corrente elettrica continua, o di una lunga sequela di scintille. Gli è per tal fatto che i fili dei nostri telegrafi possono diventare una copiosa sorgente d'ozono.

Dobbiamo a Houzeau una nuova carta per riconoscere la presenza dell'ozono. È semplicemente carta di tornasole, già arrossata da un acido e imbevuta di una dissoluzione di joduro di potassio puro. L'ozono rende di bel nuovo quella carta turchina. L'ozono si può anche dosare mediante una scala cromatica. La carta inamidata essendo sensibile al cloro e talvolta alla luce, non indica sempre con certezza la presenza dell'ozono. La carta di Houzeau è preferibile, sebbene, in taluni casi, si lasci influenzare dall'ammoniaca.

L'ozono esercita un'azione distruttiva sui miasmi. Fu osservato che esiste sempre in minima quantità in tempi di cholera e di epidemie, e, in generale, in tutti i luoghi dove si trova un'agglomerazione di ammalati. Sebbene necessario per la conservazione della salute, l'ozono irrita i polmoni e rappresenta una gran parte nel dare origine a disposizioni catarrali. Nondimeno deve comunicare all'atmosfera dei campi, mediante la sua attività propria, qualità toniche e vivificanti. Le sue proprietà scoloranti sono notevoli. Se si

---

(1) Il *guajaco* è un albero delle Antille, di legno durissimo, con foglie opposte e fiori turchini superpositi sostenuti da peduncoli uniflori. La medicina e la chimica utilizzano il suo legno e la sua corteccia. Queste parti racchiudono una resina detta *guajacina*, che ha l'odore del belzuino, con sapore dapprima dolce, poi amaro, poi acre.

empie una bottiglia di questo gas, anche lasciandola stappata, e che dopo alcuni istanti, vi si versi della tintura d' indaco, la bottiglia conserverà tuttora abbastanza ozono, per iscolorare immediatamente quella tintura. Forse bisogna attribuire a questo l'influenza che l'aria delle campagne, carica d'ozono, eser-

Fig. 7. — ANALISI DELL'ARIA. (Metodo dei signori Dumas e Boussingault.)

cita sul candeggio od imbiancamento delle tele; del resto, la biancheria sciorinata sulle siepi o nei giardini, conserva spesso il profumo dell'ozono.

L'ozono si può produrre in varie maniere: 1.° Decomponendo dell'acqua per mezzo della pila, a patto che l'elettrodo positivo sia di un metallo inossidabile, come l'oro, il platino o il piombo; 2.° Facendo passare una serie

di scintille elettriche attraverso dell'ossigeno contenuto in un tubo ove furono saldati due fili di platino, e che pesca in una dissoluzione di joduro di potassio; 3.° Mediante la lenta ossidazione del fosforo a contatto dell'aria umida; 4.° Facendo agire dell' acido solforico sul biossido di bario a freddo. Quest' ultimo metodo è dovuto a Houzeau, il valente chimico di Rouen. Disgraziatamente con tutti questi metodi non si ottengono che piccole quantità di ozono; non si oltrepassa una dozzina di milligrammi per litro di ossigeno odorante. Houzeau ha costrutto un piccolo apparecchio che attualmente permette di caricare ciascun litro di ossigeno di 100 ed anche di 108 milligrammi d' ozono assoluto. Si ottiene una vera corrente di ozono che si potrà usufruire per gli usi medici. Ecco in poche linee la descrizione di quell'ozonizzatore.

Un tubo di vetro ricurvo (fig. 8) contiene nell' interno un filo di platino lungo da $0^m,40$ a $0^m,60$ una delle cui estremità esce fuori da un forellino praticato nella parte superiore. Sulla superficie del tubo venne avvolto un filo simile, la cui estremità va a incontrare il capo del filo interno. Mediante questi due fili, si può, per mezzo di un piccolo rocchetto di Ruhmkorff, far passare della elettricità, che reagisce per induzione sulle pareti del tubo di vetro. Ove si diriga nel tubo una corrente di ossigeno o d'aria, l'ossigeno e l'aria ne escono con tutte le proprietà dell'ozono. Si sente immediatamente il suo odore caratteristico; sotto l'azione della scarica *fredda* della elettricità d'induzione, sviluppata fra le pareti del vetro, l'ossigeno si modifica e passa allo stato d'ozono. Houzeau ha riconosciuto che la scarica elettrica a forte tensione, a temperatura piuttosto alta, non dà ozono, ma bensì *acido nitroso*.

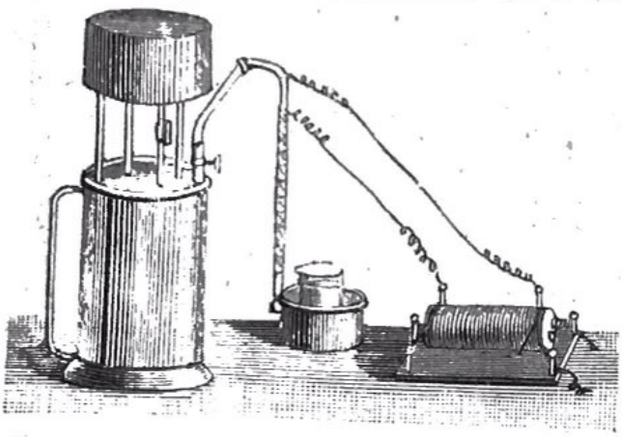


Fig. 8. — Ozonizzatore Houzeau.

Con questo piccolo apparecchio, si possono fare alcuni esperimenti che convincono dell'attività di quell'ossigeno modificato. L'*idrogeno fosforato*, sul quale l'ossigeno ordinario non ha alcun' azione, brucia immediatamente, quando è messo a contatto di una bolla d'ozono. Una mescolanza di *ossigeno* e d'*idrogeno fosforato*, che s' insinui soffiando in un' acqua di sapone, forma delle bolle che scoppiano detonando con forza a contatto dell' ozono. In tal guisa si spiegano i fuochi fatui che brillano la sera nella campagna: basta che l'*idrogeno fosforato*, che si sprigiona dalle paludi, incontri sulla sua strada un poco d'ozono, perchè tosto accada l' infiammazione.

Nel 1880 una comunicazione importante è stata fatta all'Accademia delle scienze da Hautefeuille e Chappuis, sulla liquefazione dell'ozono in presenza dell' acido carbonico raffreddato e compresso. Quei chimici hanno verificato che una repentina espansione dell'*ossigeno ozonizzato*, compresso a enormi pressioni nell' apparecchio di Cailletet e Pictet, destinato a liquefare l' ossigeno, determina la formazione di una densa nebbia, indizio certo di un cambiamento di stato dell' ozono. Allora hanno sottomesso l' ozono alla bassa temperatura che si ottiene facendo passare una corrente d'aria secca nel *clo-*

ruro di metilo. Quell'ozono era, al tempo stesso, compresso a 200 atmosfere. Nel raffreddarlo a 23 gradi sotto zero, riconobbero che l'ozono si colora in turchino, sempre più cupo di mano in mano che si aumenta la pressione, ma che non si produce liquido visibile che si distingua dal gas per mezzo di un menisco. Se si colloca la parte superiore del tubo capillare nel quale si fa l'operazione nel *protossido d'azoto* liquido, l'intensità della colorazione aumenta considerevolmente in tutta quella parte raffreddata a — 88°. E siccome la parte inferiore del tubo è mantenuta a — 23°, si può giudicare della differenza di tinta, e stimare che l'ozono a — 88° è tre o quattro volte più colorato dell'ozono a — 23°. L'intensità della colorazione cresce dunque coll'abbassamento della temperatura. Dopo alcuni minuti, le temperature delle due porzioni del tubo sono poco diverse. Il gas apparisce conformemente colorato in turchino carico. I chimici Hautefeuille e Chappuis hanno allora imprigionato l'ozono in un vaso chiuso per mezzo di mercurio solido. Il menisco di quel metallo resta brillante e affatto inattaccabile dall'ozono a quella bassa temperatura. Date tali condizioni, si può essere certi che il tubo capillare non contiene alcuna goccia di liquido. Nella guisa stessa che la compressione di una mescolanza d'*ossigeno*, d'*acido carbonico* e di *protossido d'azoto* dà un liquido misto, formato di due gas liquefatti, così la composizione di una mescolanza d'*ossigeno*, d'*acido carbonico* e d'*ozono* dà un liquido misto che contiene dell'ozono liquefatto; ed è quell'ozono che colorisce in turchino il liquido ottenuto in quegli esperimenti.

Questi fatti permettevano di prevedere che si sarebbe ottenuto l'ozono in gocce liquide, col comprimere ad una temperatura bassissima la mescolanza d'ozono e di ossigeno preparata a — 88°, il cui contenuto in ozono s'eleva a più che 50 per 100; e che in tali condizioni, si avrebbe un liquido turchino molto carico. Gli esperimenti confermarono la previsione.

Lo studio comparativo delle mescolanze d'ossigeno coll'ozono e coll'acido carbonico ha dimostrato che il punto di liquefazione dell'ozono è poco differente da quello dell'acido carbonico. Si aggiunse quest'ultimo gas all'ossigeno ozonizzato, perchè non si è potuto accrescere abbastanza la proporzione d'ozono nella mescolanza per iscemare il considerevole ritardo che una forte proporzione di un gas permanente fa provare alla liquefazione. La compressione, in un tubo capillare mantenuto a 23 gradi sotto zero per mezzo del *cloruro di metilo*, di una mescolanza d'*acido carbonico* e di *ossigeno ozonizzato* a bassissima temperatura, dà risultati analoghi a quelli che si osservano colle mescolanze di varii gas liquefabili, ma che in questo caso ritraggono dalla colorazione dell'ozono una perfetta nettezza. Una compressione lenta permette di ottenere un liquido separantesi dal gas mediante un menisco. Questo liquido non è incoloro, come lo è comunemente l'acido carbonico liquido; esso è addirittura turchino; la sua tinta non differisce da quella del gas che gli sta sopra. E questo è uno stato permanente che perdura sinchè il gas resta sotto pressione. Se si lascia che i gas si dilatino leggermente, e poi si comprimono immediatamente, si vede al di sopra del mercurio una colonna liquida di un turchino di azzurro, molto più colorato del gas. Il freddo della dilatazione ha determinato una nuvola abbondante, formata di *acido carbonico* e d'*ozono liquidi* o *solidi*, perchè questo secondo

corpo è allora raffreddato ad una temperatura inferiore al suo punto critico, e l'abbondante liquefazione dell'acido carbonico prodotta dalla compressione liquefa una parte di quell'ozono. Quello poi che prova che le cose stanno a questo modo, si è che la colorazione del liquido diminuisce e in pochi minuti il liquido e il gas riprendono lo stesso colore. L'ozono raccolto a bella prima per mezzo dell'acido carbonico liquido si espande, l'atmosfera del tubo non contenendo il vapore d'ozono allo stato di saturazione (1).

Azoto o **nitrogeno.** (Az o N). — *Equivalente in peso = 14; equivalente in volume = 2 vol. Densità: 1gr,256).* — L'*azoto* trae il suo nome da due parole greche che significano *privante della vita*, qualità che ha comune con tutti gli altri gas, tranne l'ossigeno; nella maggior parte dei paesi dell'Europa meno la Francia, questo gas si chiama *nitrogeno*, nome che è molto più adatto alla sue proprietà speciali, perchè esso solo produce il *nitro* o *salnitro*, e perchè, sebbene si siano composte le parole *acido azotico*, *azotoso*, *azotato*, si è stati costretti a conservare le parole *nitro*, *nitriera*, *nitrificazione*, ecc., che non si possono esprimere con nessuna modificazione della parola *azoto*. Postochè, osserva giustamente Barruel, si voleva mettere il linguaggio in rapporto colla nomenclatura, sarebbe stato più conveniente cambiare alcune denominazioni di quello che cambiarne una infinità d'altre passate nel linguaggio dell'industria ed anche volgari, perchè spesso si scrive: « Per fare dell'*acido azotico* prendete del nitro. » Sarebbe stato più razionale, in questa frase, il dire: « Per fare dell'acido nitrico... »

La scoperta dell' azoto è collegata a quella della composizione dell' aria atmosferica. Bergmann (2), per il primo, aveva emessa su questo proposito un'opinione che Scheele doveva confermare: « L'aria comune, egli diceva, è una mescolanza di tre fluidi elastici, cioè: dell' *acido aereo libero*, ma in sì piccola quantità che non altera sensibilmente la tintura di tornasole; di un'aria che non può servire nè alla combustione, nè alla respirazione degli animali, e che noi chiamiamo *aria viziata* (azoto), sinchè ne possiamo conoscere meglio la natura; finalmente, di un'aria assolutamente necessaria al fuoco ed alla vita animale, che forma press'a poco il quarto dell'aria comune, e che io considero come l' *aria pura* (ossigeno). Se questo modo di vedere avesse avuto per iscopo di rovesciare le teorie dominanti, Bergmann avrebbe preceduto Lavoisier; ma non si spinse tant'oltre.

Priestley andò più in là, ed in un memorabile esperimento pervenne quasi ad afferrare il principio della composizione dell'aria. Quell'esperimento consisteva nel sospendere un pezzo di carbone in un vaso di vetro pieno d'acqua sino ad una certa altezza e capovolto in un altro vaso pure pieno d'acqua, e nel bruciare il pezzo di carbone al foco di una lente. In tal guisa verificò che si produce dell' aria fissa, assorbita e precipitata in bianco dall' acqua di calce; che dopo quell'assorbimento, la colonna d'aria è diminuita di un quinto e che l'aria che resta spegne la fiamma, uccide gli animali, e che il suo vo-

---

(1) FIGUIER, l'*Année scientifique et industrielle* (1880).

(2) BERGMANN (Torbern-Olof), chimico svedese (1735-1784). Professore a 22 anni nella università d'Upsala, occupò sino dal 1766 la cattedra di chimica e di mineralogia della università di Stoccolma. Estraneo ad ogni gelosia, fu uno dei primi ad apprezzare e a richiamare l'attenzione pubblica sul merito di Scheele, suo discepolo. Ha lasciato molte opere.

lume non è diminuito nè dall'aria nitrosa, nè da una mescolanza di ferro e di solfo. Lo scienziato inglese era ben lungi dal supporre che quelle proprietà, la maggior parte negative, appartenessero a un gas ancora sconosciuto (l'*azoto*), che, mescolato al gas assorbibile dall' aria nitrosa, forma l' aria atmosferica. Questo esperimento rimase sterile fra le sue mani, perchè alcun concetto non presiedette alle sue indagini, nelle quali il caso, lo dice egli stesso, aveva una gran parte.

Fu Scheele che contemporaneamente a Rutherford in Inghilterra, mostrò definitivamente nel suo studio intitolato: *Analisi dell' aria*, pubblicato nel 1777, che « l' aria è una mescolanza di due fluidi elastici ben distinti, uno dei quali egli chiamava *aria viziata* o *corrotta* (azoto), perchè è assolutamente pericolosa e mortale, così per gli animali, come per i vegetabili; e l'altra *aria pura* o *aria di fuoco*, perchè è affatto salutare e tien viva la respirazione. » Riuscì ancora, dopo un famoso esperimento, a conoscere in quali proporzioni l' aria viziata e l' aria pura, l' ossigeno e l'azoto, entravano in un dato volume d'aria. Ecco, giusta una figura unita allo studio originale e che Hœfer riproduce, il metodo d'analisi inventato da Scheele per isciogliere quel problema. In fondo ad una vaschetta *A* (fig. 9) si trova fissata, sopra un sostegno *B*, un' asta di vetro sormontata da una capsula *C*, posta sopra un piattello orizzontale. Quella capsula contiene due parti di limatura di ferro ed una parte di solfo in polvere, bagnate con acqua. Questa mescolanza era destinata ad assorbire tutto l'ossigeno contenuto nell'aria atmosferica racchiusa nel provino *D*, capovolto sul piccolo apparecchio *BC* nella vaschetta piena d'acqua. All'esterno di quel provino era incollata una striscia di carta *E*, che segnava colla sua lunghezza, il terzo della capacità del vetro cilindrico. Quella striscia era pur essa divisa in 10 parti uguali, dimodochè ogni tratto da *E* segnava il trentesimo del volume dell'aria atmosferica contenuta nel provino *D*. Si comprende di leggieri che di mano in mano che l'ossigeno veniva assorbito, l'acqua si inalzava nel provino per colmare il vuoto e che la colonna d'acqua montando gradatamente, misurava la quantità di ossigeno tolto all'aria per mezzo della mescolanza di solfo e di limatura di ferro inumidita. Quest'analisi, incominciata il 1.° gennajo 1778 e continuata senza interruzioni sino al 31 dicembre dello stesso anno, è il primo esempio di un'analisi dell'aria veramente scientifica. Essa diede per risultato che l'aria presa in qualsiasi località contiene una quantità press'a poco invariabile di ossigeno, e che quella quantità è di nove trentesimi, vale a dire di un po' più che 25 per 100, il che non si allontana molto dal risultato ottenuto per mezzo di analisi più recenti; l'azoto forma circa i quattro quinti in volume.

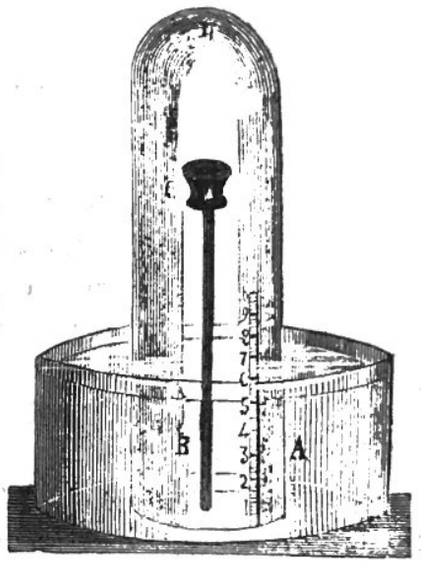


Fig. 9. — Esperimento di Scheele.

L' azoto è incoloro, insipido e inodoro; permanente, perchè sopporta un freddo considerevole ed una pressione enorme, senza perdere il suo stato di fluido elastico. L'acqua non ne discioglie che una piccolissima parte ci vo-

gliono un po' più di 52 litri di acqua per discioglierne un litro. Non ha, per così dire, che qualità negative: non è infiammabile, non tiene viva nè la combustione, nè la respirazione. Ove si immerga una candela accesa in un provino pieno di azoto, la si smorza issofatto; l'acido carbonico ha la medesima proprietà, ma ne diversifica perchè l'azoto non intorbida l'acqua di calce. Nondimeno l'azoto non è velenoso, perchè lo respiriamo continuamente coll'aria che s'introduce nei nostri polmoni.

La sua parte nell'aria sembra sia analoga a quella dell'acqua che si aggiunge al vino per temperare la sua azione inebriante; sembra unicamente destinato a moderare l'azione comburente dell'ossigeno nella respirazione, nonchè in tutti i fenomeni di ossidazione; ma in realtà esso interviene in una guisa molto più attiva. Esso ha una grande importanza nell'atto della vegetazione; è certo che le piante, durante un certo periodo della loro esistenza, sopratutto le leguminose, prendono nell'aria una parte dell'azoto che è necessario alla loro organizzazione, mentre tutte le piante, durante la fioritura e sopratutto la fruttificazione, devono prenderlo nei prodotti azotati, gasosi o solidi, che risultano dalla decomposizione delle materie sepolte nel suolo come concime. Nel corso del 1876, Berthelot ha verificato, mediante molti esperimenti, che l'azoto libero è assorbito direttamente alla temperatura ordinaria, dai principii immediati dei vegetali, quali, fra gli altri, la *cellulosa*, la *destrina*, ecc., sotto l'influenza dell'effluvio elettrico o scarica elettrica silenziosa, vale a dire della elettricità sotto debolissime tensioni (FISICA, *Elettricità statica*). « Questi esperimenti mettono in chiaro, dice Berthelot, l'influenza di una causa naturale, finora appena sospettata, e nondimeno delle più degne di considerazione sulla vegetazione. Quando, per lo passato, gli scienziati si preoccuparono della elettricità atmosferica in agricoltura, non lo fecero che per collegarla a manifestazioni luminose e violenti, quali il fulmine ed i lampi. In ogni ipotesi, si è considerato unicamente la formazione degli acidi, nitrico, nitroso e del nitrato d'ammoniaca; sino ad oggi non c'è stata altra dottrina relativa alla influenza della elettricità atmosferica per fissare l'*azoto* sopra i vegetali. Ora, ne' miei esperimenti, si tratta di un'azione affatto nuova, assolutamente sconosciuta, che agisce continuamente sotto il cielo più sereno, e che determina una fissazione *diretta* dell'azoto sopra i principii de' tessuti vegetali. Nello studio delle cause naturali, capaci di agire sulla fertilità del suolo e sulla vegetazione, cause che si cerca di definire mediante osservazioni meteorologiche, converrà ormai, non solamente tener conto delle differenze nelle azioni luminose o calorifiche, ma anche far intervenire lo stato elettrico dell'atmosfera. »

La presenza dell'azoto nelle materie alimentari sembra indispensabile alla nutrizione dei carnivori, perchè questi animali s'indeboliscono progressivamente e muojono in capo a un dato tempo, quando si nutrono esclusivamente con materie sprovvedute d'azoto. Essi ritraggono dalla carne degli erbivori che mangiano, l'azoto che loro è necessario; questi l'hanno preso dalle piante di cui si pascono, e le piante hanno tratto quell'azoto dall'atmosfera, sia direttamente, sia indirettamente, mediante i concimi, azotati a spese dell'aria.

L'azoto si trae generalmente dall'aria atmosferica, assorbendo l'ossigeno

per mezzo di un corpo combustibile. A tal uopo si mette un pezzetto di fosforo in una piccola capsula di terra, sostenuta da un galleggiante di sughero che nuota sull'acqua di una vasca pneumatica, si accende il fosforo, poi si copre il tutto con una campana piena d'aria. Il fosforo brucia con una grande attività finchè c'è dell'ossigeno, poi si spegne; ma ha lasciato un poco d'ossigeno libero, che si assorbe mediante un lungo bastone di fosforo che vi si lascia soggiornare per qualche tempo. L'azoto non è ancora perfettamente puro; ma contiene tuttavia l'acido carbonico dell'aria e alcuni vapori di fosforo; lo è per altro abbastanza perchè se ne possano riconoscere le proprietà. Facendo penetrare sotto la campana alcune bolle di cloro, si forma del clorure di fosforo che viene assorbito dall'acqua e libera in tal guisa dai vapori di fosforo; quindi, agitando il gas con una soluzione di potassa, si toglie via l'eccesso di cloro e l'acido carbonico.

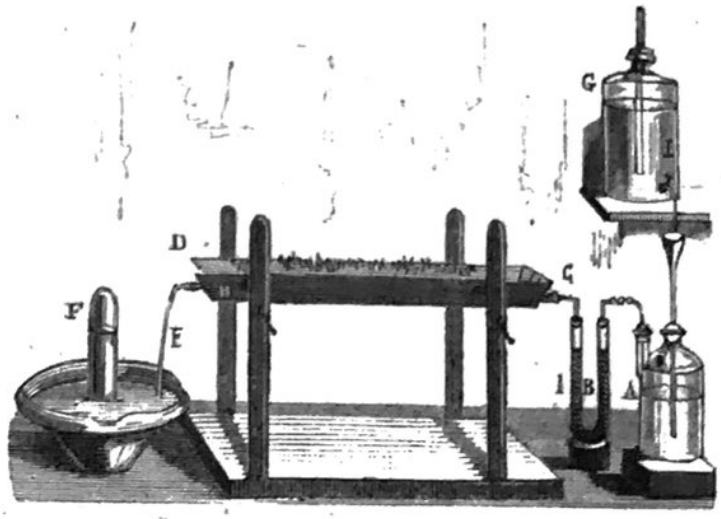


Fig. 10. — PREPARAZIONE DELL'AZOTO PER MEZZO DEL RAME.

L'azoto si ottiene più facilmente con trucioli di rame arroventati e bagnati d'acido solforico. L'esperimento si dispone in questa guisa (fig. 10): L'aria contenuta in una bottiglia *A*, a due tubulature, ne è discacciata dall'acqua, condottavi da un tubo dritto ad imbuto che la riceve da un'altra bottiglia *GI*, collocata al disopra. L'aria traversa un tubo ripiegato *B*, pieno di potassa, che le toglie il suo acido carbonico, poi passa in un tubo di vetro *CD*, pieno di trucioli di rame arroventati nel fornello *H*. Il rame spoglia il gas dell'ossigeno, diventando ossido di rame, e l'azoto puro, dopo di avere attraversato il tubo *E*, vien raccolto nella piccola campana *F* capovolta nell'acqua.

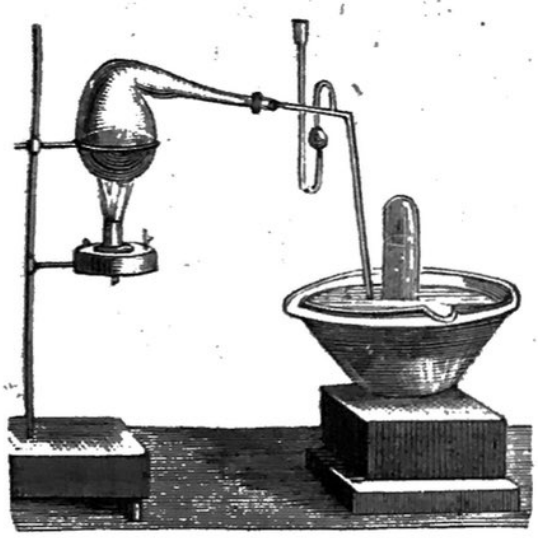


Fig. 11. — PREPARAZIONE DELL'AZOTO PER MEZZO DELL'AZOTITO D'AMMONIACA.

Invece di ritirare l'azoto dall'aria, lo si estrae talvolta dall'*azotito d'ammoniaca*, o da una mescolanza di *cloridrato d'ammoniaca* e d'*azotito di potassa*. Si scalda l'azotito d'ammoniaca in una piccola storta di vetro (fig. 11). L'ossigeno e l'idrogeno, abbandonando l'azoto, si combinano fra loro e formano dell'acqua; l'azoto, messo in libertà, è raccolto in una piccola campana. Ecco la formula di questa reazione: $AzH^3HO,AzO^5 = 2Az + 4HO$.

Aria atmosferica. — Nella *Fisica* abbiamo parlato a lungo dell'aria atmosferica, ed abbiamo insistito sulle sue proprietà fisiche; perciò qui non parleremo che della sua composizione e delle sue proprietà chimiche. Abbiamo

già veduto come Lavoisier, nello scoprire l'ossigeno, aveva proceduto per l'analisi dell'aria. Per determinarne la composizione esatta, si adoperano attualmente dei metodi semplicissimi e precisissimi; gli uni fondati sulla misura dei volumi, gli altri sulla misura dei pesi. Tuttavia, osserviamo che l'aria non è rigorosamente una mescolanza d'ossigeno e di azoto soltanto, ma che in essa si trova anche dell'acido carbonico, del vapore acqueo e delle tracce di altri gas, d'ammoniaca fra gli altri, che contribuiscono eziandio alla nutrizione delle piante. L'analisi completa di una data porzione d'aria è dunque un'operazione lunga, difficile e delicata; ma ordinariamente non si cerca di determinare che le quantità d'ossigeno e di azoto.

L'analisi la più semplice dell'aria in volume si fa per mezzo del *fosforo a freddo*. In un tubo di vetro esattamente graduato in parti eguali e pieno d'acqua *E* (fig. 12), s'introducono 100 divisioni d'aria e quindi una bacchetta di fosforo *b*, abbastanza lunga per pescare nell'aria del provino *V*. In capo ad alcune ore, l'ossigeno dell'aria si è combinato col fosforo, formando l'*acido fosforoso*, che si discioglie nell'acqua. Ha avuto luogo una vera combustione, come lo provano i bagliori che spande il fosforo. Quando nel bujo non si vedono più quei bagliori, tutto l'ossigeno è assorbito. Allora si ritira il fosforo, si applica la mano all'apertura del provino e si agita fortemente per assorbire i vapori acidi formatisi; finalmente si rituffa il tubo nell'acqua in guisa che il livello sia lo stesso all'interno che all'esterno, e, misurando il nuovo volume di gas, ricondotto alla pressione iniziale, si accerta che è formato di 79 centimetri cubi di azoto: dunque sono spariti 21 centimetri cubi di ossigeno.

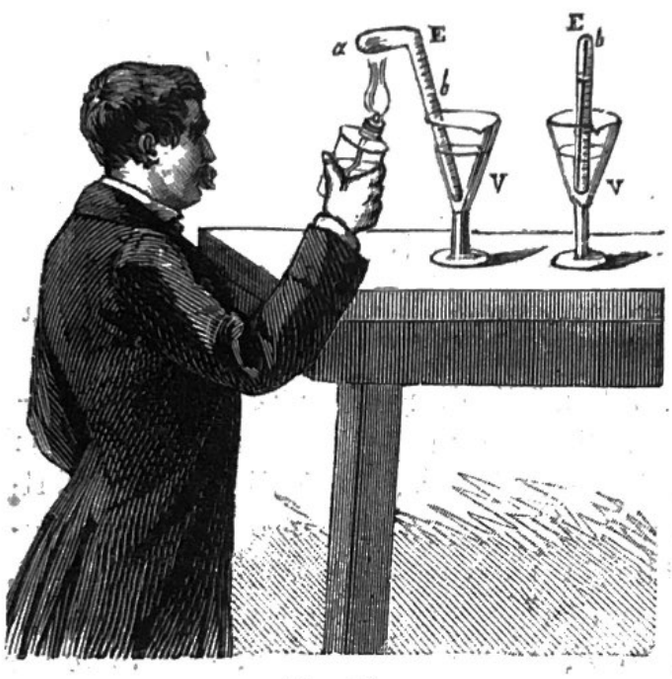


Fig. 12.
ANALISI DELL'ARIA PER MEZZO DEL FOSFORO.

L'analisi si fa molto più rapidamente operando per mezzo del fosforo a caldo. In una campana curva *E* (fig. 12), s'introducono 100 divisioni d'aria esattamente misurate con un tubo graduato; e, in secondo luogo, un pezzetto di fosforo *a*, che si spinge con un filo di ferro sino alla leggiera depressione che presenta il fondo della campana. Allora si scalda con un lume ad alcool, dapprima lentamente per impedire che il vetro si spezzi e per evaporare il poco d'acqua trascinata dal fosforo, poi vivamente per infiammare i vapori di fosforo, appena si formano. Non sarebbe prudenza produrre l'infiammazione quando la campana avesse avuto il tempo di riempirsi di quei vapori: essi formano con l'aria una mescolanza detonante che, pigliando fuoco, potrebbe cagionare la rottura della campana e projettare sull'esperimentatore pericolosi spruzzi di fosforo infiammato. Allora si vede una fiamma di un verde pallido avanzarsi progressivamente assorbendo l'ossigeno; essa separa l'aria che contiene ancora dell'ossigeno da quello che non ne contiene

più; quando essa è scesa sino al livello dell'acqua, in *v*, si spegne. Allora si misura il residuo gasoso, e si trovano 79 divisioni per l'azoto, essendo stati assorbiti 21 volumi d'ossigeno.

Molte altre sostanze possono assorbire l'ossigeno: la materia colorante del

Fig. 13. — Fu mestieri nel primo momento di spezzare i vetri.

campeggio, l'*acido gallico*, e meglio ancora l'*acido pirogallico*, $C^{12}H^6O^6$. Messo di fronte ad un eccesso di potassa, l'acido pirogallico gode, infatti, la proprietà di assorbirlo quasi istantaneamente. Per fare l'esperimento, si riempie quasi completamente d'aria un provino graduato, sopra un bagno di mercurio; quindi vi si introduce una dissoluzione di potassa caustica ed una

dissoluzione d'acido pirogallico fatta nel momento stesso. Si tappa il tubo col dito e si agita; l'ossigeno è assorbito istantaneamente e l'acido si tinge in bruno. Allontanando un poco il dito sul mercurio, si vede il liquido montare nel tubo, per colmare il vuoto formatosi per l'assorbimento dell'ossigeno. Appena il volume non cambia più, si trasporta il tubo sopra un bagno ad acqua si leva via il dito; il liquido bruno, più pesante dell'acqua, cade al fondo del bagno; si agita un istante per ben lavare le pareti, e si misura il gas dopo aver condotto il livello ad essere lo stesso all'interno come all'esterno, si trovano ancora 79 d'azoto per 100 volumi d'aria.

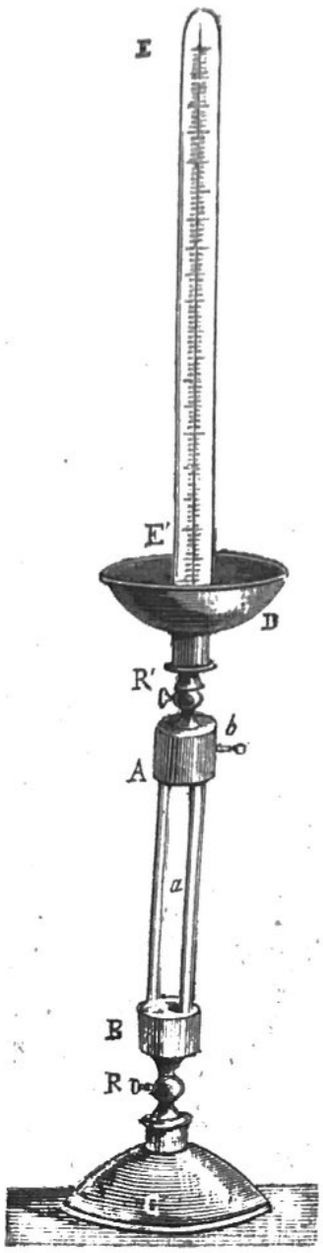


Fig. 14. — Eudiometro.

L'analisi dell'aria si fa eziandio col *metodo eudiometrico*, mediante l'*eudiometro* di Volta, perfezionato da Gay-Lussac. Questo strumento (fig. 14) si compone di un tubo di cristallo *a*, grossissimo, guarnito ai due capi di bocciuoli di ottone *A B*, chiusi da due robinetti *R* ed *R'* e terminati dagli imbuti *C* e *D*, uno dei quali serve di piede all'apparecchio. Nel bocciuolo superiore passa un conduttore di rame *b*, per la trasmissione del fluido elettrico. Le due armature sono riunite per mezzo di una verga metallica divisa *a*, che serve di corpo conduttore alla elettricità. A questo apparecchio si trova unito un lungo tubo misuratore *E E'*, diviso in 200 parti di egual capacità, terminato inferiormente da un'armatura che può invitarsi nel centro dell'imbuto superiore.

Collocato che si sia questo apparecchio sopra una tinozza piena d'acqua, si introducono nell'eudiometro, parimente pieno d'acqua, 100 volumi d'aria e 100 volumi d'idrogeno, poi s'infiamma quella mescolanza mediante una scintilla elettrica. Una forte scossa viene prodotta nell'interno del tubo e l'acqua della tinozza sale tosto a riempire il vuoto cagionato dalla scomparsa dell'ossigeno dell'aria e di una parte dell'idrogeno adoperato. Per misurare l'assorbimento prodottosi, si riempie il bacino superiore *D* dell'eudiometro, e s'invita sul suo fondo il tubo *E E'* pieno d'acqua, la cui capacità è uguale a due divisioni dell'eudiometro propriamente detto. Allora si apre il robinetto superiore *R'*; il gas che trova nell'eudiometro si eleva nel tubo graduato; si apre questo e si tura l'apertura col dito, lo si toglie, poi lo si tuffa in un lungo provino pieno d'acqua o di mercurio (fig. 15), si abbassa il tubo nel liquido in guisa da rendere il livello interno precisamente uguale al livello esterno, e si legge sulla scala del tubo il numero delle divisioni occupate dal gas.

Il residuo è in generale di circa 137 parti; esso indica dunque un assorbimento di 63 parti, che rappresentano l'acqua formata dall'unione dell'ossigeno dell'aria con una parte dell'idrogeno. Ora, l'acqua essendo sempre composta di un terzo di ossigeno e di due d'idrogeno, ne segue che trovasi 21 per la porzione d'ossigeno sottratto all'aria sottoposta all'analisi. Laonde,

i 137 volumi di residuo gasoso devono contenere tutto l'azoto dell'aria decomposta e il superfluo dell'idrogeno adoperato nell'esperimento, vale a dire 79 volumi e 58 d'idrogeno. E si riconosce che è così, col far bruciare quel residuo nell'eudiometro con la quantità di ossigeno necessario per assorbire l'idrogeno che contiene, vale a dire con la metà di 58, o 29 volumi di ossigeno puro. In ultimo, non resta più che un residuo gasoso di 79 parti, che è azoto puro.

Operando in un bagno d'acqua, vi è sempre una causa d'inesattezza, proveniente dal fatto che l'aria disciolta nell'acqua se ne separa al momento del vuoto prodotto nell'interno dello strumento e s'aggiunge al residuo gasoso dell'esperimento. Si pone riparo a questa causa d'errore impiegando l'*eudiometro a mercurio.* Uno dei modelli più semplici e comodi è quello di Bunsen. Consiste in un tubo di vetro, diviso in millimetri *ee*, di $0^m,60$ di lunghezza su $0^m,02$ di diametro e $0^m,002$ di spessore (fig. 16). Un sostegno *d* fissato su una tavoletta *C*, mantiene questo tubo inclinato sopra una vasca o bagno di mercurio *ab*. Due fili di platino traversano le parti superiori del tubo e vi sono saldati; essi terminano esternamente con un occhiello e sono curvati nell'interno, in modo da applicarsi esattamente sulle pareti del vetro, lasciando tra le loro estremità un intervallo di un millimetro o due nel quale scocca la scintilla.

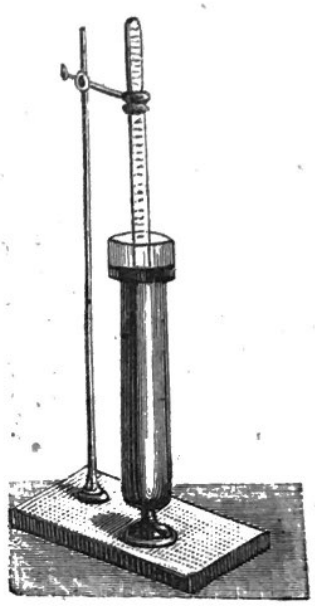


Fig. 15. — Misuratore

La composizione dell'aria si deduce, nei metodi precedenti, dalla misura dei volumi; ora questa misura è molto difficile a ottenersi essendo necessario ridurre i volumi, già molto esigui, alla pressione, temperatura e stato igrometrico iniziale. Il metodo a peso, col sistema di Dumas e Boussingault, dà risultati più esatti.

L'apparecchio si compone (fig. 7 a pag. 25) di un tubo di vetro *BB*, munito di due robinetti *RR'* che permettono di fare il vuoto, e contiene trucioli di rame. Una estremità del tubo comunica con un pallone a robinetto *A*, e l'altra con una serie di tubi destinati a liberar l'aria dal suo acido carbonico e dal suo vapor acqueo. Il tubo di Liebig *C*, posto sul davanti, contiene una soluzione di potassa; i quattro tubi ad U che seguono sono riempiti i due primi con pietra pomice imbibita di una soluzione concentrata di potassa, e gli altri due con frammenti di potassa caustica. Il tubo di Liebig *H* contiene acido solforico concentrato, e gli ultimi tubi ad U sono pieni di pomice imbibita dello stesso acido. Quest'esperimento è analogo a quello di cui parlammo a pag. 31, e si ottiene come risultato:

$$\text{In peso} \begin{cases} \text{Ossigeno} \ldots 23{,}01 \\ \text{Azoto} \ldots\ 76{,}99 \end{cases} 100. \quad \text{In volume} \begin{cases} \text{Ossigeno} \ldots 20{,}81 \\ \text{Azoto} \ldots\ 79{,}19 \end{cases} 100.$$

« Una questione capitale, osserva J. Girardin, relativamente alla costituzione chimica dell'aria, è stata agitata in questi ultimi tempi. Si è domandato se quest'aria, indispensabile all'esistenza di tutti gli esseri viventi attualmente alla superficie del globo, resterà sempre com'è; se la permanenza

della sua composizione è assicurata pei secoli avvenire. I fatti acquisiti alla scienza permettono di risolvere affermativamente il quesito. Dal principio di questo secolo i rapporti dell'ossigeno e dell'azoto non sono cambiati. Le analisi dell'aria fatte colla massima accuratezza da Dumas e Boussingault nel 1841, da Regnault e Reiset nel 1847 e nel 1848, confermano la composizione dell'aria ammessa dai chimici francesi nel 1805, in seguito alle belle esperienze di Humboldt e Gay-Lussac, poichè in queste tre epoche s'è trovato che un volume determinato di aria atmosferica contiene 1/5 di ossigeno e 4/5 d'azoto. Prova ancora più convincente: il peso d'un litro d'aria secca a 0° non varia. Nel 1805, secondo Biot e Arago, un litro pesava 1gr,2991; nel 1848 secondo Dumas e Stas, 1gr,2995; nel 1847 secondo Regnault 1gr,2931. Le lievi differenze fra questi numeri sono nei limiti degli errori di pesata. Le analisi fatte da Gay-Lussac su aria raccolta in un viaggio in pallone a 7000 metri di altezza; da Boussingault sull'aria raccolta sui monti più elevati dell'America meridionale; da Brunner sull'aria attinta sulla vetta del Faulhorn nelle Alpi; da Dalton in Inghilterra; altre eseguite più recentemente a Ginevra da Marignac; a Copenaghen e a Santa Fè di Bogota, da Lewy; a Brusselle, da Stas; a Groninga, da Verve; l'analisi dell'aria presa sopra il mare del Sud fatta da Vogel e Krueger, confermano le analisi di Dumas, Boussingault e Regnault e mostrano che dappertutto, nelle latitudini lontane, in epoche molto distanti e ad altezze molto diverse, il rapporto dell'ossigeno e dell'azoto nell'aria è invariabile coll'approssimazione d'un millesimo. »

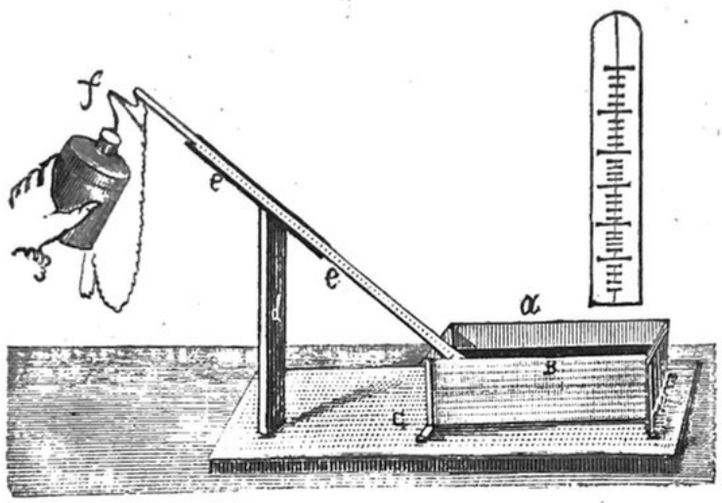


Fig. 16. — Eudiometro a mercurio.

Ma poichè gli esseri viventi, animali e piante, non possono continuare la loro esistenza senza assorbire l'ossigeno dell'aria, poichè la combustione delle materie che servono a scaldarci e illuminarci non può aver luogo senza l'ossigeno atmosferico che è ugualmente da esse assorbito; poichè la distruzione spontanea delle materie organiche private di vita non puo effettuarsi senza il concorso di questo stesso ossigeno, ne risulta che ad ogni istante si compie intorno a noi un immenso consumo di questo gas; e tuttavia le proporzioni non sembrano diminuire nell' atmosfera. Gli è che ad ogni istante le perdite d'ossigeno provate dall'atmosfera sono compensate da nuove quantità di questo gas che vi arrivano, e sono i vegetali che hanno il còmpito di rigenerarlo. È possibile senza dubbio che in molte località la riproduzione dell'ossigeno non sia in rapporto colla sua dispersione; è quello che succede in tutti i luoghi ove se ne fa un grande assorbimento per respirazione o combustione. Ma l'effetto non può essere che parziale e momentaneo; poichè la grande mobilità del fluido aereo ristabilisce subito l' equilibrio in tutti i punti; i venti che percorrono l'atmosfera in ogni senso, ne mescolano gli elementi, ed in essa si trovano ovunque, ed in proporzioni press'a poco costanti,

i fluidi che la compongono. Non c'è, ripetiamo, nè creazione nè distruzione in nessuna operazione della natura. *Nulla si crea, nulla si distrugge;* non v'hanno che cangiamenti che si riproducono periodicamente e uniformemente.

La *sintesi* dell'aria, vale a dire la sua ricomposizione, si effettua nei laboratori nel modo seguente. In una campana piena d'acqua posta sopra la vasca pneumatica, s' introducono 21 volumi d'ossigeno e 79 volumi d'azoto, o più semplicemente 1 misura d'ossigeno e 4 misure d'azoto. Il miscuglio così ottenuto è aria, o piuttosto non ha alcuna differenza con essa; una candela accesa vi brucia, un animale vi respira come nell'aria libera.

I numeri dati più addietro non si riferiscono che all'aria libera o esterna; in gran numero di circostanze, un certo volume d'ossigeno è assorbito e surrogato dall'*acido carbonico*, ed è spesso importantissimo il determinare per mezzo d'analisi la proporzione in cui l'uno o l'altro di questi gas si trova nell'aria, affine di stabilire, per esempio, un sistema di ventilazione conveniente. Nel suo stato normale, l'aria contiene sempre una certa quantità di *acido carbonico;* Saussure per il primo giunse a determinare questa quantità con una certa esattezza; più tardi Thenard la fissò con una precisione assoluta, facendo passar l'aria attraverso una soluzione di barite; il peso del carbonato di barite che si è prodotto dà quello dell'acido carbonico e quindi il suo volume. Il minimo è, in cifra tonda, di 3 diecimillesimi, il massimo di 5 $^1/_2$; in media di 4. Una quantità così minima non può avere alcuna influenza nociva sulla respirazione e basta allo sviluppo delle piante che vi trovano il carbonio costituente in parte il loro tessuto solido.

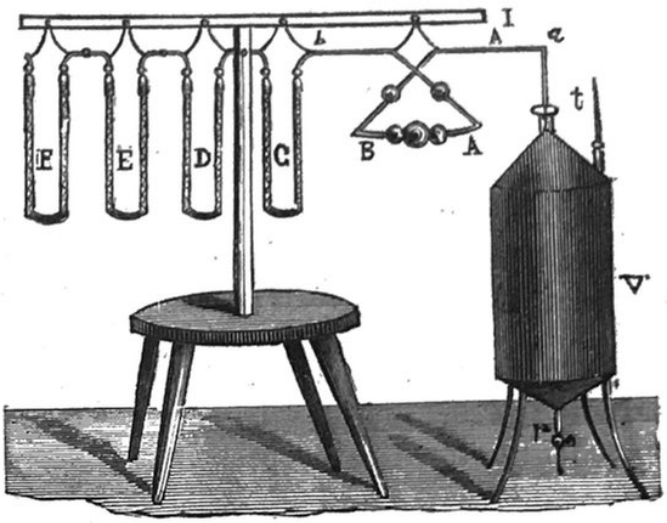


Fig. 17. — Dosatura dell'acido carbonico dell'aria.

Tuttavia nel 1873, Turchot, direttore della stazione agronomica del centro della Francia, ha fatto nuove ricerche per conoscere esattamente la proporzione di acido carbonico contenuta nell'aria, dopo che l'industria scarica tanto fumo nell'atmosfera. Le analisi portarono alle seguenti conclusioni: La proporzione d'acido carbonico è maggiore di notte che di giorno; è sensibilmente la stessa per Clermont-Ferrand e per la campagna. In vicinanza di piante a foglie verdi e in piena vegetazione, la quantità varia secondo la presenza o l'assenza dei raggi solari. In media essa è di 0,0003. È rappresentata da 814 millesimi di milligrammo per litro d'aria, la densità dell'acido carbonico essendo di 1,524. La proporzione d'acido scema notevolmente coll'altezza. Così a Clermont-Ferrand (altitudine 395 metri) il volume d'acido carbonico a 0° e 0^m,760 di pressione atmosferica, è di 0,000313. Sulla vetta del Puy-de-Dôme, altezza 1446 metri, il volume è di 0,000203; sulla vetta del picco di Sancy, 0,000172.

Brunner e Boussingault, per dosare l'acido carbonico contenuto in una grande quantità d'aria e con ciò ottenere un peso sensibile, si sono serviti dell'apparecchio seguente, altrettanto semplice quanto comodo. L'aria è misurata

in volume per mezzo della quantità d'acqua che sfugge da un recipiente *V* (fig. 17) esattamente cubato e graduato, e che serve di aspiratore; in esso il livello dell'acqua è indicato da quello d'un tubo di vetro posto al di fuori e comunicante liberamente per mezzo di due cannelli coll'alto e col basso dell'aspiratore. La pressione essendo la stessa in ambedue, i liquidi devono trovarsi sullo stesso piano, ciò che permette di misurare sulla scala verticale applicata lungo l'apparecchio, il volume d'aria che vi è penetrato. Un termometro *t* pesca nel serbatojo e ne indica la temperatura, per le correzioni da farsi sui volumi. L'aria penetra nell'aspiratore per mezzo d'un tubo *ab* munito esteriormente d'un robinetto *r'*, che si apre prima di incominciare l'esperimento. Questo tubo penetra ad una profondità che si aumenta o si diminuisce a volontà, per avere un efflusso più o meno rapido, ma costante. Quando si apre il robinetto inferiore *r*, l'estremità inferiore del tubo *ab* essendo ricurva, non permette all'aria di risalire; l'acqua spostata sgorga in una vasca. Questa disposizione, dovuta a Mariotte, fa sì che la pressione non sia esercitata che dall'altezza della colonna d'acqua compresa tra la parte inferiore del tubo aspiratore e la parte inferiore del tubo per cui si opera l'efflusso. L'aria, penetrando nell'apparecchio, traversa dapprima una serie di tubi ad U, *FEDC*, contenenti della pietra pomice ridotta in granelli grossi come miglio e umettata d'acido solforico concentrato, la quale assorbe l'umidità dell'aria, indi passa in un tubo Liebig *B*, riempito d'una soluzione di potassa concentrata, che ritiene l'acido carbonico; di là giunge in un ultimo tubo *A*, pieno di potassa in frammenti, la quale ritiene l'acqua che l'aria ha tolto dal tubo Liebig traversandolo. Prima di disporre l'apparecchio, si avrà avuto cura di pesare esattamente insieme il tubo a bolla e il tubo *A* che lo segue; si pesano nuovamente a esperienza finita: l'aumento di peso di questi tubi rappresenta l'acido carbonico, ed il volume d'aria spostata dall'aspiratore il volume dell'aria che fu sottoposta all'esperimento. I differenti tubi sono riuniti da saldature in cauciù, solidamente attaccate per mezzo di cordicella, affinchè non vi siano fughe d'aria.

La proporzione d'acido carbonico è ben più considerevole nelle sale che racchiudono un gran numero di persone. Difatti, dai polmoni dell'uomo esce un'aria contenente 4 per 100 d'acido carbonico, cento volte più che l'aria libera: per assicurarsene basta prendere due vasi contenenti acqua di calce e far passar nell'acqua d'uno di questi vasi l'aria esterna per mezzo d'un soffietto munito d'un tubo curvato ad angolo retto, e nell'altro, per mezzo d'un tubo simile, l'aria uscente dai polmoni. In pochi istanti l'acqua di calce del secondo vaso è intorbidata dal carbonato di calce prodotto, mentre l'altra rimane limpida. Perciò non sarà mai troppo l'insistere sulla necessità di stabilire una buona ventilazione in tutti i luoghi destinati ad accogliere molta gente. Si citano spesso, tra gli altri, gli accidenti accaduti nel 1814 nel corso di letteratura di Andrieux al Collegio di Francia, quando egli succedette all'abate Delille: i numerosi uditori perdettero completamente i sensi e fu mestieri nel primo momento di spezzare i vetri, poichè le porte non potevano essere aperte per l'ingombro (fig. 13 a pag. 33). Gli è per ciò appunto che si consiglia di non metter piante negli appartamenti, benchè si sappia che i vegetali fabbricano l'ossigeno e purificano l'aria liberandola dal suo

acido carbonico. Bisogna distinguere. Le sole parti verdi, le foglie, decompongono l'acido carbonico e svolgono l'ossigeno, e soltanto sotto l'influenza della luce, anche della luce diffusa. Dunque in tutti gli appartamenti dove penetra la luce, i vegetali erbacei, le piante a larghe foglie, svolgono ossigeno e compiono un utile ufficio; nella notte, al contrario, respirano come gli animali; assorbono l'ossigeno ed esalano l'acido carbonico; esse diminuiscono la nostra provvista d'aria, precisamente come farebbero varie persone chiuse in una medesima stanza. Non si potrebbe dunque mai raccomandare abbastanza di allontanarle dalle stanze da letto appena il giorno declina. L'equivoco è impossibile; e la regola da seguirsi è ben semplice: di giorno i vegetali posti nei nostri appartamenti sono agenti di risanamento; di notte la loro presenza non può essere che nociva, ed essi diventano una causa permanente di viziatura dell'aria.

L'aria atmosferica contiene sempre anche una quantità più o meno considerevole di vapore acqueo; la sua media è di 8 $^1/_2$ per 100; la quantità massima assorbita è di 10; la quantità minima di 6. La proporzione d'acqua contenuta nell'aria dipende principalmente dalla temperatura: l'aria ne contiene tanto più quanto più è calda, e tanto meno quanto è più fredda. Nell'atmosfera si trovano pure altri gas, ma in quantità così piccola che è difficile, se non di accertare la loro presenza, almeno di determinarne la proporzione. Scheele, indi Saussure hanno dimostrato che l'aria contiene sempre ammoniaca prodotta dalla respirazione degli animali e la cui azione influisce sui vegetali. Vi è inoltre, sopratutto durante i temporali, un po' di azotato di ammoniaca e sempre anche un carburo d'idrogeno, come verificò Boussingault.

Notiamo che sebbene l'aria atmosferica abbia una composizione costante, essa è un *miscuglio* e non una *combinazione*. Difatti: 1.° Non c'è un rapporto semplice fra i volumi dell'azoto e dell'ossigeno; 2.° mescolando l'azoto e l'ossigeno, non si produce nè svolgimento di calore, nè diminuzione di volume, cosa che accade sempre nelle combinazioni a volumi disuguali; 3.° quando l'aria è messa in contatto coll'acqua, ogni gas vi si discioglie proporzionalmente alla sua solubilità ed alla sua forza elastica, mentre se fossero combinati conserverebbero i loro rapporti come nell'aria.

Igiene atmosferica. — Indipendentemente da tutti questi gas, altri fluidi e corpuscoli esistono costantemente in sospensione nell'atmosfera, e la loro presenza ha senza dubbio un'influenza estrema sulla salute pubblica. Riassumeremo da Le Noir e De Parville le idee emesse in proposito.

Chi non crede ad una influenza enorme, costante e delle più multiple dell'aria sulla salute del corpo umano? Nulla saprebbe menomare questa convinzione universale e farci trascurare le precauzioni che prendiamo, secondo la possibilità della nostra condizione, per vivere in un'aria pura. La scienza dell'igiene atmosferica è appena arrivata a porre i problemi; il senso comune e la persuasione universale dicono che una causa di malattia e di salute, considerevole e potente al pari di quella che risulta dall'alimentazione, risiede nell'aria che si respira; un giorno la scienza arriverà a formulare un insieme di regole speciali la cui applicazione risparmierà al mondo una parte dei mali che gli cadono addosso, come la pioggia, dall'atmosfera nella quale l'uomo è costretto a vivere.

L'aria viaggia incessantemente nei nostri polmoni; ivi si mette in contatto col sangue, che a sua volta circola in tutti gli intimi recessi della nostra economia; essa si congiunge con questo sangue e consuma con lui una misteriosa operazione di scambio, di decomposizione, di ricomposizione e pur anco di trasformazione; ciascuna delle sue molecole può diventare la nostra sostanza; essa fiuta e lambe continuamente i pori della nostra epidermide per togliervi le emanazioni e distillarvi le sue quintessenze; riempie tutte le parti del nostro corpo, che sono vere spugne inzuppate del suo fluido, come le spugne marine lo sono dell'acqua salata che le compone.

L'aria è il ricettacolo compiacente di tutte le cose sottili, percepite e non percepite dai nostri sensi; esalazioni leggere, vapori asfissianti, miasmi deleteri, polveri invisibili, emanazioni di corpi decomponentisi, essenze inafferrabili capaci di sviluppare la vita o di seminare la morte; tutto ciò che di più perfido può esservi per gli organismi ivi trova un asilo; essa è inoltre l'arena principale delle grandi forze, dell'elettricità, del magnetismo, del calore e della luce. Come comprendere che l'aria venendo ad alimentare incessantemente il nostro sangue e la nostra vita nei laboratorii più sconosciuti e profondi degli organi, non vi apporti sempre, e contemporaneamente, mortali veleni? Essa è sottile, mobile, libera e diffusa in un grande spazio, i germi della distruzione vi si smarriscono e perdono la loro forza: ecco senza dubbio il rimedio; in natura tutto è calcolato per un gran risultato d'equilibrio tra la vita e la morte.

Esaminiamo quali sono i germi che l'atmosfera può contenere, e che, colle loro combinazioni semplici o multiple possono divenire i principii delle malattie sotto l'influenza dell'elettricità, della luce, del magnetismo, del calore, della gravità o della forza vitale vegetale e animale.

Germi inerenti alla composizione chimica dell'aria. — L'ossigeno e l'azoto che compongono l'aria possono diventare, in virtù di certe combinazioni colle forze fisiche nominate, fermenti di malattie. Abbiamo veduto che l'*ozono* si forma naturalmente nell'atmosfera, che esso irrita i polmoni e, secondo Maurin, agisce grandemente nelle costituzioni catarrali. Ora, Horn di Monaco affermò, nel 1855, d'aver scoperto che l'azoto allo stato nascente, preso al passaggio e sottomesso all'influenza d'una corrente di elettricità *negativa*, diventa un altro gas più fluido, di odore scipito e nauseabondo. Egli l'ha chiamato *iodosmon;* questo gas possiede la proprietà di attirare a sè il carbonio dei corpi dove è combinato, e di formare con esso un composto velenoso. Ma l'ozono e l'iodosmon non possono sussistere insieme: essi sono incompatibili tra loro; poichè uno si forma sotto l'azione *positiva* della forza elettrica, l'altro sotto la sua azione *negativa,* ed è noto che queste due azioni si combinano e neutralizzano quando sono in contatto; perciò l'ozono e l'iodosmon, sotto l'influenza delle corrispondenti loro elettricità, spariscono e ridiventano ossigeno e azoto ordinarii appena le due forze s'incontrano.

Tuttavia buon numero di scienziati sospettano che l'*iodosmon* sia un fermento del cholera e che l'ozono ne sia l'antidoto. Difatti, se si respira una piccola quantità di questo gas fetido, si risentono sintomi momentanei analoghi a quelli del cholera. Se l'iodosmon è la causa di questa epidemia, la subitaneità e la bizzarria dei suoi attacchi si spiegano, poichè questa causa agirà allora

seguendo le correnti di elettricità negativa, così fulminanti e capricciose nel loro cammino come i zig-zag del lampo. Se il cholera si trasmette da individuo a individuo, sarà facile rendersene conto raffigurandosi l'iodosmon come un fermento sciolto negli escrementi e che s'intossica a misura che viene a mancare

Fig. 18. — Le foglie cadute dagli alberi accrescono il cumulo degli avanzi organici....

l'acqua di soluzione. L'avvelenamento coll'acido prussico produce effetti così simili a quelli del cholera, che un dottore, nell'ultima epidemia ebbe l'idea di trattare i cholerosi coll'acetato d'ammoniaca, che è l'antidoto dell'acido prussico, e in molti casi ottenne la guarigione. Nel 1834, la cura riuscì anche coi purgativi salini e coll'acido azotico. D'altra parte l'ozono è un principio delle

malattie di petto; ora durante il cholera si nota una sensibile diminuzione di quelle affezioni e un progresso dubbioso di quelle esistenti. Finalmente un fatto strano, affermato da un gran numero di fisici, benchè negato da altri, è quello che le macchine elettriche non danno quasi più elettricità durante le epidemie, ciò che si comprenderebbe se vi fosse allora formazione di molto iodosmon, visto che, in questa ipotesi, bisogna che l'azoto assorba l'elettricità negativa, la renda latente e con quella respinga l'elettricità positiva, cosa che non può avvenire che a spese del fluido neutro, di cui le macchine hanno bisogno per produrre i fenomeni elettrici.

Tutto questo finora non è che ipotesi, a dir vero; ma forse non si troverebbero altresì nuovi risultati nelle combinazioni della forza vitale cogli elementi dell'aria, consistenti nella produzione spontanea di animaletti, di spermatozoi invisibili che ci divorerebbero in certi contagi o epidemie? Vi son già, del resto, formule generali molto accreditate sui contagi e sulle infezioni, che attribuiscono tutti questi malanni alle viziature dell'aria.

Germi cosmici. — Perchè dei principii estranei al nostro mondo, giungendo talvolta fino alla nostra atmosfera, sotto impulsi o attrazioni ignorate ancora e animate da incognite forze, non potrebbero portarci alcune malattie? Le comete nebulose possono avvilupparci nella loro sostanza. Un fisico moderno inclina a credere che la luce ed il calore riflessi dalla luna piena possano esercitare un'azione sopra alcune sementi, e a più forte ragione sugli organismi delicati della vita animale, poichè hanno abbastanza vigore per esercitarne una sulla carta fotografica. Non si potrebbe anche supporre che effluvii di principii sottili ci siano lanciati come piogge attraverso lo spazio, da qualcuno di quei mondi che noi vediamo e di cui possiamo congetturare i movimenti o gli uffici? L'idea ne è venuta alle masse popolari, che generalmente non hanno l'abitudine di pensare all'impossibile. Chi oserebbe dire con certezza che gli sviluppi così strani e considerevoli di vegetali o di animali parassiti, come quelli della malattia delle patate e quelli della malattia della vite, non dipendano da influenze di questa specie? E non si può parimente presumere che da un tal genere di cause provenga quel brulicare improvviso e straordinario d'insetti e d'altri animali, che si son veduti talvolta durante certi stati dell'atmosfera, e sopratutto in quelle piogge d'animaletti che cadono già formati, e che secondo ogni apparenza si sono schiusi nell'aria o nelle nubi, dai germi che vi erano stati accumulati non si sa con qual mezzo?

Germi provenienti da emanazioni terrestri. — Questi possono essere gasiformi o polveriformi, vale a dire sotto forma di gas o di polveri. Possono essere odorosi o inodori, infettanti o contagiosi, ecc. Ma parecchi di questi caratteri non sono facili a distinguersi.

Le *emanazioni vegetali* sono considerate come polveriformi, consistenti in una polvere invisibile per la sua estrema tenuità. Non è da credersi che dai vegetali non vengano esalate altresì materie gasose; ma, per osservazione e per induzione, si è condotti a considerare quelle di cui si sentono i risultati come polveri sottili. La pioggia sembra precipitarle e diminuirne la espansione; le correnti aeree le trascinano nella loro direzione senza disperderle come disperdono i gas; anche gli olii odoranti che si estraggono dai vegetali sono corpi volatili, ma non gasosi. Giudicando dall'azione potente delle

emanazioni di certi vegetali ben conosciuti, di cui gli uni hanno odore e gli altri non ne hanno, si rimane spaventati dell'enorme carico di elementi di questo genere che l'atmosfera deve ricevere, in certe stagioni e in certi paesi, dalle lussureggianti vegetazioni che coprono la terra. La scienza di quest'ordine di fenomeni non è stabilita; essa è ancora ai fatti scoperti e puramente empirici coi quali hanno principio tutte le scienze naturali.

Che dire se allo studio di questi germi emananti in fiotti invisibili dal regno vegetale, si aggiunge quello delle influenze combinate delle forze fisiche su questi germi? Quasi nulla si conosce ancora dei rapporti che hanno con essi il magnetismo e la forza vitale.

Altro punto di vista ancora da studiare: i vegetali sono soggetti a malattie; noi abbiamo parlato solo di ciò che essi esalano in istato di salute; quando sono affetti da quelle grandi epidemie di cui vedemmo tanti esempi, le loro emanazioni non cambiano natura? Che cosa se ne deve pensare in meteorologia igienica? Altro mistero.

Le *emanazioni animali* possono provenire da animali sani o da animali malati; sono odoranti o inodore, vivificanti o morbose; si spandono col fiato, dalla pelle, da tutte le vie aperte dall'economia alle escrezioni che accompasempre il movimento della vita. Si è detto che l'odore delle vacche è sano e vivificante, e che dormendo in una stalla con questi animali si possono guarire le malattie di petto; vi è del vero in queste affermazioni? Che pensare delle atmosfere modificate da questo o quell'animale, dal cavallo, dal montone, dal majale, dal becco, dalla capra, dal pollame, la cui doppia respirazione fa viaggiare incessantemente l'aria ambiente in tutta l'economia fino nelle piume, per mezzo di tubi aventi a tale effetto un'apertura nei polmoni? Non ci sono, in quest'ordine di questioni, cause di malattie da scoprire o rimedii speciali per certe affezioni? Non lo si sa ancora; ma lo si studia, e come per tutte le altre cose, un giorno lo si saprà di certo.

Quanto alle esalazioni umane, si sa o si crede di sapere che più l'individuo è sanguigno più il suo odore proprio è pronunciato; che più secerne umore, più questo è acre; che le esalazioni della donna sono più mordenti di quelle dell'uomo, e infine che quelle della vecchiaja sono più deleterie di quelle dell'infanzia, della gioventù e dell'età matura. Un fatto osservato dal celebre Santorio, ed espresso dalle credenze popolari sotto forme più o meno esatte o esagerate, è questo, che è nocivo alla salute dei fanciulli farli dormire accanto a persone d'età matura; essi contraggono disposizioni alle diarree, agli imbarazzi di stomaco, alle febbri putride, ed uno stato malaticcio che si manifesta col pallore e la gonfiezza del viso. Ogni malattia produce anch'essa emanazioni particolari; e pare abbastanza ben dimostrato che un gran numero si trasmettono colle esalazioni. Molte si distinguono per un odore tutto loro proprio, che il medico riconosce. Gl'infermieri son più disposti a contrarre le malattie regnanti e la loro salute spesso va indebolendosi sotto l'influenza del loro genere di vita. È principalmente negli organi della digestione che agiscono queste influenze morbose, e ne risultano gastralgie che deteriorano il temperamento.

Tutte queste esalazioni animali sono piuttosto gasiformi che polveriformi, e i loro effetti mefitici son per ciò stesso piuttosto infezioni che contagi. Ma

esiste un'altra classe di secrezioni morbose che compiono l'ufficio principale nella trasmissione delle malattie dette contagiose; sono sopratutto le affezioni eruttive della pelle che le producono; si formano croste d'onde sfuggono polveri che l'aria trasporta, dissemina e depone sui corpi viventi, come nova, che faranno scoppiare la malattia dopo un tempo d'incubazione, quando quei corpi vi sono predisposti. In tutti questi fenomeni non si pensa da un pezzo che a studiare l'influenza delle forze fisiche. Il calore sembra favorire in generale lo sviluppo dei germi, sopratutto quando è accompagnato dall'umidità. Vi sono emanazioni che si suppongono decomponibili dalla luce, ma finora si sa ben poco circa l'azione del magnetismo e dell'elettricità, che pure esercitano in tutte le cose sulla terra una parte importante.

Le *emanazioni inorganiche o minerali*, sono anch'esse gasiformi o polveriformi. Le prime sfuggono dal suolo dopo esservi soggiornate allo stato latente, sotto una forma originale qualunque che è sconosciuta. Le seconde sono polveri metalliche estremamente fine che volteggiano nell'atmosfera e la avvelenano. Sydenham (1) credette col volgo e con molti igienisti, che gli effluvi di odore più o meno fetido, sfuggenti da certi terreni, quando si rimuovono e quando comincia la pioggia, sieno cause di molte malattie. La terra cova essa dunque realmente, nell'incubazione delle forze che nasconde, sementi che aspettano l'ora del germogliare per attaccarci e mettere in pericolo la salute e la vita nostra?

Si proposero teorie tendenti a costituire le basi d'una scienza che consisterebbe nello stabilire le regole d'influenza dei terreni sui temperamenti. Si è preteso, per esempio, che le terre argillose, per regola generale, producono temperamenti pesanti, le montagne temperamenti nervosi e irritabili, le valli temperamenti linfatici, con scrofole e gozzi; le pianure africane costituzioni magre e pallide, ma forti. È ciò vero? oppure i fatti empirici conformi a questi principii provengono da altre cause? La pesantezza degli abitanti di certe regioni normanne, angioine e altre non verrebbe piuttosto dalle acque che vi si bevono, rese indigeste dalle argille? L'irritabilità dei montanari non sarebbe cagionata dall'aria viva che respirano, dalle essenze aromatiche che li saturano, dai vasti orizzonti che li elettrizzano? I gozzi di certe valli dipendono essi come qualcuno crede, dalla mancanza d'una proporzione sufficente di *jodio* nell'acqua e negli alimenti? In Africa è il difetto di umidità che rende quegli uomini pallidi, magri e forti?

Tutte queste quistioni, molto studiate, non sono ancora completamente risolte.

Vi hanno polveri naturali e artificiali che sono corrosive, e d'altra parte tanto volatili che giungono ad introdursi nella nostra economia colla respirazione e perfino dai pori della pelle, quando vanno a posare nelle cavità microscopiche di cui essa è formata. Quale influenza esercitano le forze fisiche su queste polveri minerali, come pure sui gas terrestri? Esse devono certamente esercitare su loro un'influenza considerevole e queste polveri devono esse stesse

---

(1) SYDENHAM (Tomaso), celebre medico inglese (1624-1689), si occupò in particolar modo dello studio delle costituzioni atmosferiche relativamente alle epidemie e specialmente al vajuolo. Scoprì il miglior mezzo di amministrare la chinachina, e facendo grande uso dell'oppio, inventò la composizione di laudano che porta il suo nome. Le sue opere, scritte in latino, vennero tradotte in francese (Montpellier, 1816).

modificare lo stato atmosferico e predisporlo all'azione delle forze; di tali effetti non supponesi senza ragione l'esistenza, poichè i metalli sono i corpi più conduttori dell'elettricità, i più conduttori del calorico, i migliori riflettori della luce, ecc.; ma su questi oggetti la scienza è ancora alle semplici congetture.

Chi, vedendo il formicolìo delle polveri che un raggio di sole rende visibili, non s'è fatto la domanda, come mai tutte quelle minuzie possono essere incessantemente aspirate dai nostri polmoni senza accumularvisi, ed a lungo andare senza deteriorarli? Ma quando si pensa alla moltitudine di molecole che volteggiano nell'aria senza che noi possiamo scorgerle, a quelle che sfuggono dalle grandi agglomerazioni d'uomini e che devono coprire le nostre città, a quelle che circolano senza posa nelle officine dove tanti operai lavorano sopra sostanze spesso malefiche, non si comprende come l'uomo possa respirare tante essenze straniere e vivere ancora sì lungo tempo.

La sola aria di cui son pieni i nostri pori, è abbastanza potente per corrodere ben più rapidamente che nol si pensi, le rocce vulcaniche più dure e formare alla loro superficie, colla loro stessa sostanza, uno strato vegetale che diventa infine un vero humus.

Emanazioni miasmatiche. — I miasmi sono, come dicemmo, tutte le materie sottili che sfuggono sotto forma di gas o di polvere dagli avanzi organici abbandonati dalla vita, di cui la morte s' impadronisce e che la vita si sforza ancora di riconquistare nel fenomeno della putrefazione. L' atmosfera riceve questi miasmi, e molte costituzioni possono esserne colpite. La parola *miasmo* è di origine greca e significa *sporcizia:* sono difatti le sporcizie della vita nascente che non può, nella natura presente, cominciare il suo regno che ajutandosi col male e colla morte.

Tutti i miasmi sono finora inafferrabili nella loro essenza originale e materiale. Il microscopio non può scorgerne gli atomi, se pure vi sono atomi; ma non solo il microscopio; nemmeno i reagenti chimici, cioè le sostanze sensibili che accusano l'azione esercitata su di esse da altre sostanze invisibili, come la tintura di tornasole che arrossando accusa gli acidi; la carta imbibita di nitrato d'argento che annerendo ci accusa i gradi di luce; la carta ozonica che rivela la presenza dell'ozono col cambiar di colore, ecc., nemmeno questi reagenti, diciamo, sono stati finora, veramente e senza contestazioni, influenzati da alcuna di queste emanazioni dette *miasmi.*

L'odore dei miasmi odoranti è scipito, nauseabondo e si rassomiglia sempre; quanto agli effetti, sono incontestabili, e dove c'è effetto, evidentemente c'è causa. I miasmi sono *semplici* o *complessi.* I primi sono le emanazioni degli animali e dei vegetali morti ed entrati in fermentazione, quelle dei cadaveri e delle carogne putrefatte, quelle dei letamai, dei cimiteri, e sopratutto delle esumazioni; i secondi sono principalmente gli effluvii palustri o maremmani. Tutti i miasmi considerati in natura presentano una complicazione nelle loro cause, nel loro sviluppo e nei loro effetti; le emanazioni palustri implicano una notevole moltiplicità di cause e di caratteri.

Vi sono emanazioni benefiche di materie vegetali in putrefazione. Gli annali della scienza citano, fra gli altri, alcuni paesi i cui abitanti giorno e notte non respirano che effluvii di fuchi e vegetali marini, più o meno putrefatti e formicolanti d'insetti di specie particolari, e che tuttavia sono forti e sani.

Quanto ai miasmi cadaverici, Ozanam cita il villaggio di Conham vicino a Bristol « dove trecento carcasse di animali sono poste a macerare durante tre mesi per essere convertite in bianco di balena, e la salute degli abitanti è delle migliori. » Parent-Duchatelet afferma che la salute degli studenti in medicina non si risente affatto dopo quattro o cinque ore passate quotidianamente negli anfiteatri infettati. Tuttavia è certo che oggidì abbiamo meno peste e malattie infettive di una volta, e che questo risultato si deve alle precauzioni più grandi dell'igiene moderna (1).

Finalmente, qual è l'azione delle forze naturali nelle emanazioni delle materie vegetali e animali in fermentazione? Si sa che occorre una certa temperatura, in una atmosfera carica d'una certa umidità, per favorire il loro sviluppo; ma l'elettricità, il magnetismo, la luce, l'attrazione, l'affinità, la forza vitale, nascondono nel mistero le loro combinazioni e i loro contrasti con questi elementi, che la morte continuamente toglie alla vita per restituirglieli.

I *miasmi palustri*, per quanto si nascondano davanti agli sforzi dell'analisi chimica, e spesso senza manifestarsi con alcun segno sensibile, esistono, ed è difficile negarne l'esistenza, nelle correnti dei vapori dilatati dal calorico e succhiati continuamente dalle acque stagnanti. Tutti hanno sentito parlare delle paludi Pontine tra Roma e Napoli. È un miracolo passarvi una notte senza prendervi una terribile febbre. L'istoria attesta pertanto che i Romani avevano costrutto villaggi a meno di 100 metri da questa palude e che in quei villaggi il male era sconosciuto. Che mezzo, che genere di costruzione, che preservativi impiegavano? Non si sa (2), ma questo prova almeno che vi sono rimedii possibili, e che forse la sola cultura del paese, effetto di una grande civiltà, può combattere questa sorta d'influenze. La teoria più accreditata per spiegare tali influenze è questa:

La palude produce sempre qualche vegetazione acquatica; sotto l'azione della luce, questa vegetazione lascia sfuggire una sostanza verde o rossa, una specie di limo finissimo che accumulandosi finisce per cadere in fondo; ma intorbidando l'acqua favorisce lo sviluppo di miriadi d'animali microscopici, mondo innumerevole che nasce e muore senza tregua sotto le acque stagnanti e vi lascia i residui organici misti a quelli vegetali. Intanto le acque evaporano durante i calori, e viene un momento in cui il fondo si trova scoperto quanto basta per lasciar sfuggire nell'aria le emanazioni mefitiche risultanti dalla putrefazione di questi residui. Se la palude è coperta di alberi che col loro fogliame intercettano la luce, si produce lo stesso effetto: gli

---

(1) Ecco un mezzo comodo e facile per purificare l'aria degli appartamenti. Versate aceto comune sulla creta in polvere, finchè cessi il ribollimento. Lasciate deporre e decantate il liquido. Fate seccare il residuo, mettetelo in una tazzina o in un vaso di vetro e versatevi acido solforico finchè vedete elevarsi un vapore bianco. È questo vapore che, condensato allo stato liquido, dà l'aceto aromatico del commercio. Esso si spande e penetra dappertutto con prontezza, ciò che lo rende utilissimo per purificare l'aria. La poca spesa richiesta da questo mezzo e la sua facilità devono spesso farlo preferire.

(2) Tuttavia, al principio del secolo, Tulère, essendo ingegnere capo dei lavori marittimi a Rochefort, e incaricato di studiare un progetto che mirava a far scomparire le cause delle febbri desolatrici della contrada, cause da non cercarsi altrove che nei miasmi elevantesi dalle paludi e dai terreni bagnati in mezzo ai quali è situata la città, ebbe l'idea di piantare girasoli per neutralizzare l'effetto di questi miasmi. Le febbri sparirono immediatamente e non ricomparirono che quando, dopo la partenza di Tulère, si trascurarono e poi si distrussero i lavori ch'egli aveva fatti a tale intento.

animaletti si sviluppano e le foglie cadute dagli alberi accrescono il cumulo degli avanzi organici che poi passeranno in fermentazione (fig. 18 a pag. 41).

Rimane ancora lo studio delle azioni elettriche, calorifiche, magnetiche, vitali, che sono di una grande importanza. Aggiungiamo che sembra essere provato che l'oscurità favorisca lo sviluppo della febbre; l'uomo che traversa una palude contrarrà questo male piuttosto di notte che di giorno.

Lo si vede, la scienza dell'aria nei suoi rapporti colla salute dell' uomo non ha ancor fatto che porre i problemi; ma gli igienisti li risolveranno. L'Osservatorio meteorologico di Montsouris fu incaricato dall'amministrazione municipale di Parigi di organizzare, nei diversi quartieri della città, un insieme di osservazioni di climatologia applicata all' igiene, comprendente, fra altro, l'esame delle polveri organiche in sospensione nell'aria. Vi è un grande interesse pubblico in questo studio, e già son stati raccolti indizii preziosi, benchè il servizio regolare dell' Osservatorio di Montsouris non sia cominciato che nel 1877.

CAPITOLO III.

Idrogeno. — Acqua.

Idrogeno (H. — *Equivalente in peso = 1; equivalente in volume = 2; densità: 0,06932.*) — L'*idrogeno* (dal greco *hudor*, acqua, e *gennes*, producente, perchè bruciando forma l'acqua), è un gas incoloro, insipido, inodoro quando è perfettamente puro, il che succede difficilmente; così pure quasi sempre possiede un odor fetido e agliaceo, dovuto alla presenza dei corpi stranieri che trascina con sè nello svolgersi. È uno dei più sparsi in natura, ma non lo si trova quasi mai solo; entra nella composizione della maggior parte dei vegetali e degli animali, nonchè delle sostanze che provengono dagli uni e dagli altri. S'incontra nel miscuglio dei gas che si sprigionano dai vulcani, e anche nello stomaco e negli intestini dell'uomo e degli animali in istato di sanità o di malattia. Fino a questi ultimi anni veniva considerato come permanente; ma Cailletet e Pictet poterono ridurlo allo stato liquido e solido, come avevano già ridotto l'ossigeno. È il più leggero di tutti i gas: pesa 14 volte e mezzo meno dell'aria; è uno dei meno solubili: 100 litri d'acqua ne sciolgono soltanto 1 litro e $^1/_2$. È il gas che, in virtù dell' *endosmosi*, passa più facilmente attraverso i pori dei corpi o da fessure così strette che nessun altro gas può attraversare. L'idrogeno è anche dotato del maggior potere rifrangente, vale a dire che è il gas che devia più d'ogni altro la luce. È infiammabile, e quindi non può mantenere la combustione; bruciando manda una fiamma appena visibile, quando è puro, e produce acqua combinandosi coll'ossigeno dell'aria; dà colla combustione un'enorme quantità di calore. È improprio alla respirazione, ma se è puro non è velenoso. Pilâtre de Rozier, che non calcolava mai il pericolo quando un' esperienza

poteva aggiungere qualche cosa alla massa delle cognizioni umane, fu uno dei primi a ripetere gli esperimenti fatti prima da Scheele, per verificare fino a qual punto si elevi la quantità di idrogeno che un uomo può assorbire impunemente. Egli ne respirò, mediante una vescica, a sei o sette riprese senza esserne incomodato. Per convincere gli spettatori che era veramente gas idrogeno, ne fece uscire dai polmoni attraverso un lungo tubo che egli accese all'altra estremità; così aveva l'aspetto d'una Furia coll'alito infuocato! Per dimostrare in modo evidente che il gas non era un miscuglio di idrogeno e d'aria, dice Girardin, egli respirò un miscuglio espressamente preparato dei due fluidi, e lo fece egualmente passare attraverso un lungo tubo, che infiammò all'altro capo. Ma l'esplosione che ebbe luogo si prolungò dal tubo fino alla sua bocca; egli provò una violenta scossa e credette di avere tutti i denti spezzati. « Fortunatamente, dice egli, da questo saggio, forse temerario, non risultò per me che uno sbalordimento e per l'assemblea che mi circondava, una specie di ammirazione. Il duca e la duchessa di Chartres vollero che ripetessi fino a tre volte l'esperimento. » Aggiungiamo che nel 1841 il chimico inglese Brittan, e nel 1849 uno scienziato olandese, Van Asten, morirono in capo ad alcune ore per aver respirato l'idrogeno puro. Se viene introdotto nei polmoni in piccola quantità, cambia la natura della voce. Mannoir si divertiva un giorno con Paul di Ginevra a respirare il gas idrogeno puro; lo aspirava con facilità e non s'accorgeva che producesse sopra di lui alcun effetto sensibile. Ma quando ne ebbe preso una bella dose, volle parlare e fu stranamente sorpreso del suono della sua voce che era diventata debole, lamentosa e perfino stridula in modo da allarmarlo. Paul ripetè lo stesso esperimento sopra sè stesso e vide riprodursi i medesimi effetti. Se l'idrogeno contenesse arsenico, ciò che accade spesso, l'esperimento sarebbe mortale, giacchè allora il gas diventa estremamente velenoso.

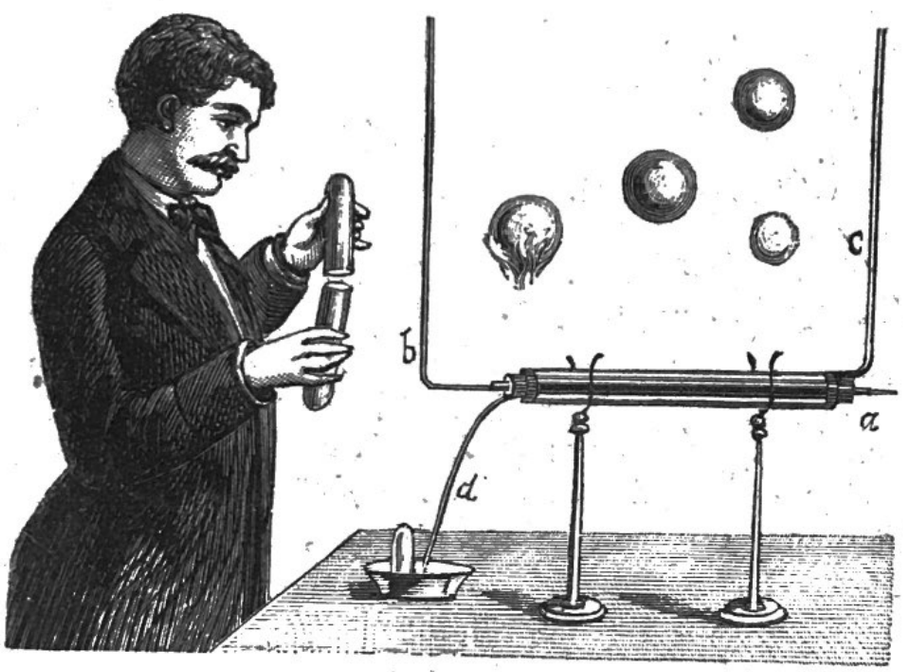


Fig. 19. — PROPRIETÀ DELL' IDROGENO.

Molto tempo prima di esser riconosciuto come uno degli elementi dell'acqua e caratterizzato come corpo semplice, l'idrogeno era stato intraveduto dai chimici del XVI e del XVII secolo. Paracelso aveva osservata benissimo la effervescenza che si manifesta mettendo l'acqua e l'olio di vetriolo (acido solforico) in contatto col ferro; sapeva che si svolge un'aria, e che quest'aria si separa dall'acqua, di cui è uno degli elementi. Paracelso era dunque giunto alla verità senza fermarvisi. Un secolo dopo, Roberto Boyle pervenne a raccogliere il gas prodotto da questa reazione; ma non sospettò che fosse un

Fig. 20. — Sintesi dell'acqua eseguita da Lavoisier.

corpo semplice diverso dell'aria. Nel 1703, Turquet de la Mayerne riconobbe l'infiammabilità di questo gas, e Mayow lo considerò come diverso dall'aria comune: allora lo si chiamò *aria infiammabile*. Lémery ne fece soggetto di una esperienza affatto nuova che gli serviva a spiegare il fenomeno del lampo e del tuono; lo infiammava per mezzo di una candela all'uscir dalla bottiglia dove si produceva. Così l'idrogeno era stato preparato, raccolto e bruciato più di centocinquant'anni prima d'essere descritto come un elemento particolare. Soltanto nel 1766, Cavendish si applicò al suo studio, e l'ottenne puro dissolvendo il zinco o il ferro nell'acido solforico allungato con acqua, processo impiegato ancora oggidì.

Le proprietà dell'idrogeno sono rese evidenti da alcuni esperimenti (fig. 19). Per dimostrare la sua leggerezza, si gonfiano per mezzo d'una vescica piena di questo gas alcune bolle di sapone che s'inalzano rapidamente nell' atmosfera dove si accendono con una candela; oppure si collocano uno sull'altro due provette, l'inferiore piena d'idrogeno, l'altra di aria. In capo ad alcuni secondi l'idrogeno ha empito la provetta superiore, cosa che si verifica infiammandolo.

Per mostrare con quale facilità l'idrogeno attraversa le membrane, la carta, ecc., si riempie una provetta di questo gas, e mentre è rovesciata, si applica al suo orifizio un coperchio di carta. Allora si raddrizza la provetta; il gas traversa il diaframma di carta come se non trovasse ostacoli alla sua uscita, cosa di cui si può accertarsi infiammandolo sopra la carta. Si spiega così perchè l'idrogeno sfugga tanto presto dai palloncini dei ragazzi gonfiati con questo gas.

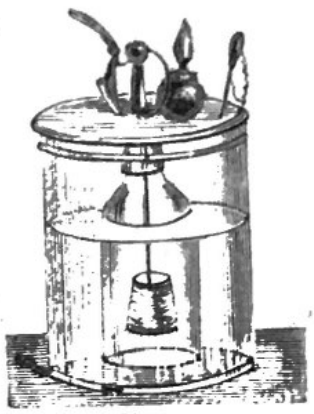


Fig. 21.
ACCIARINO A IDROGENO.

Sainte-Claire Deville ha messo in evidenza questa facoltà endosmosica coll'esperimento seguente: Dopo aver introdotto un tubo di vetro poroso (fig. 19) nell'asse d'un tubo di vetro più largo, si chiudono le estremità con buoni tappi traversati dai tubi *a*, *b*, *c*, *d*. Se allora si fa passare una corrente d'idrogeno nel tubo interno e una corrente di acido carbonico nello spazio annulare, si riconosce che dal tubo *d*, dal quale si doveva aspettarsi di raccogliere l'acido carbonico puro, si svolge l'idrogeno, e che dal tubo *b* esce l'acido carbonico. Proseguendo l'esperimento, Sainte-Claire Deville ha potuto stabilire che l' idrogeno traversa perfino il platino ed il ferro dolce scaldati al rosso.

Graham ha verificato che l'idrogeno si condensa nei pori dei metalli, e ha potuto far assorbire dal *palladio* fino a 982 volte il suo volume di gas idrogeno. Una lamina sottile di questo metallo, preservata da una vernice spalmata sopra una delle superfici e posta al polo negativo d'un *voltametro*, tosto si curva a spirale in seguito allo spostamento delle molecole metalliche operato dall'idrogeno che è penetrato nei pori dalla faccia non verniciata.

La combustione dell'idrogeno misto coll'aria o coll'ossigeno si dimostra sia avvicinando una candela alla provetta piena di gas, sia con un piccolo apparecchio detto *accensore* od *acciarino a idrogeno*, costrutto sul principio che i gas si condensano nei pori dei corpi porosi, e che la pressione che risulta a cagione dei gas condensati sviluppa un grande calore. L'apparecchio (fig. 21)

si compone d'una campana contenente un cilindro di zinco sospeso a un filo e immerso in una soluzione d'acqua acidulata che a contatto dello zinco origina l'idrogeno.

Il sommo della campana comunica con un tubo metallico a robinetto, la cui chiave si apre e chiude col sussidio di una molla. Davanti all'apertura di questo tubo si trova una piccola gabbia aperta, contenente spugna di platino. Aprendo il robinetto l'idrogeno sfugge, si mesce all' aria e si condensa nella spugna di platino che si scalda e diventa incandescente. L' idrogeno allora s'infiamma e accende il lucignolo d'una lampadina che il giuoco della molla ha portato davanti all'apertura del tubo. Chiudendo il robinetto l'idrogeno prodotto dallo zinco in contatto coll'acqua acidulata si accumula sotto la campana, respinge il liquido e fa quindi cessare la reazione.

Nella *Fisica* si è parlato del calore di combustione dovuto alla combinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno, calore utilizzato non soltanto per la fusione del platino, ma ancora in altre circostanze, per esempio per saldare le foglie di piombo senza interposizione d'un miscuglio straniero, per formare la *luce Drummond,* dirigendo il dardo del cannello sopra un cilindro di magnesia e di piombo.

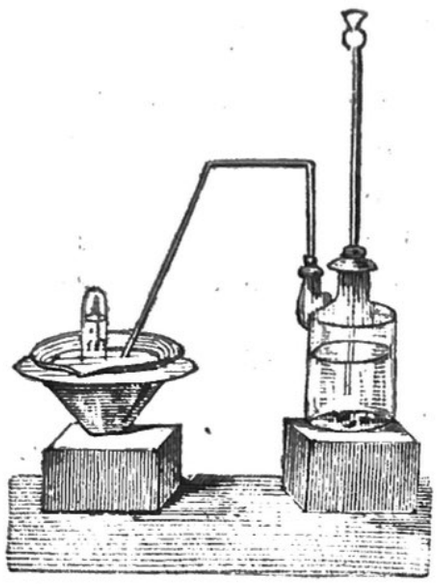


Fig. 22. — DECOMPOSIZIONE DELL'ACQUA COLLO ZINCO.

Alcuni metalli hanno tanta affinità per l'ossigeno da poter decomporre l'acqua fredda, tra altri il potassio e il sodio, e si ha la reazione:

$$K \text{ o } Na + HO = KO \text{ o } NaO + H;$$

ma per tale scopo non si fa uso di questi metalli stante il loro prezzo elevato. Per la preparazione dell'idrogeno s'impiega di preferenza lo zinco o il ferro, aggiungendovi un acido, il quale, avendo una grande affinità per l'ossido che può prodursi, aggiunge la sua propria affinità a quella del metallo per l'ossigeno e determina la reazione. Per fare questa operazione si fa uso d' una bottiglia a due tubulature (fig. 22) nella quale s' introduce zinco in granuli o in trucioli, oppure ferro, indi si versa acqua fino a metà del vaso; al collo della bottiglia si adatta, per mezzo d'un tappo forato, un tubo affilato in basso, che pesca fino quasi sul fondo, e terminato nella parte superiore in un imbuto soffiato, pel cui mezzo s' introduce l'acido quando l'apparecchio è interamente montato; all' altra tubulatura si adatta un tubo convenientemente piegato che si fa pescare nell'acqua sulla quale, essendo il gas insolubile, lo si raccoglie facilmente in bottiglie o provette. Tali recipienti devono essere empiti d'acqua, poi capovolti sott'acqua per non lasciarvi penetrare l'aria esterna; indi si pongono sopra l'apertura praticata nel mezzo d'un piccolo sostegno, e dalla quale il gas penetra nel vaso spostando l'acqua che lo riempie. Il gas, più leggero dell'acqua, la sposta a poco a poco e finisce per riempirli. La formola di queste reazioni è:

$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$
$$Fe + SO^3,HO = FeO,SO^3 + H.$$

I metalli che decompongono l'acqua a freddo sotto l'influenza degli acidi, lo fanno senza intermediario alla temperatura del calor rosso; ma siccome lo zinco a questa temperatura fonde, viene impiegato il ferro. La reazione si opera dunque come quella prodotta a freddo dal potassio o dal sodio; ma l'ossido che si ottiene non è d'ugual natura, attesochè ha per composizione 3 equivalenti di ferro e 4 d'ossigeno; è rappresentato dalla formola Fe^3O^4, e si ha l'equazione $3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H$. Per fare questo esperimento s'introduce un fascetto di fili di ferro in un tubo di porcellana posto nel mezzo di un fornello (fig. 23). Ad una delle estremità si adatta, per mezzo d'un tappo forato, una piccola storta di vetro piena d'acqua; all'altra estremità vi è un tubo conducente alla provetta destinata a raccogliere il gas. Quando il tubo di porcellana è scaldato al rosso, si fa bollire l'acqua della storta: il vapore passando sul ferro si decompone cedendogli il suo ossigeno, e il gas idrogeno si svolge.

Purificazione dell'idrogeno. — L'idrogeno risultante da queste reazioni non è mai perfettamente puro; esso ha un odore sgradevole, dovuto alla presenza d'un po' d'*acido solfidrico* e di *arseniuro d'idrogeno*, proveniente da ciò, che lo zinco del commercio contiene sempre, oltre a piombo, una piccola quantità di solfo e d'arsenico e che l'*acido solforico* stesso contiene *acido solforoso*. Una parte dell'arsenico resta nell'apparecchio per l'idrogeno, allo stato di *idruro nero di arsenico* misto con piombo. Nei laboratorii la purificazione dell'idrogeno si compie forzando il gas a traversare parecchi tubi ad U, contenenti, il primo, nitrato di piombo per trattenere l'acido solfidrico; il secondo solfato d'argento destinato a trattenere l'arseniuro d'idrogeno. Alcuni tubi con potassa caustica posti accanto ai primi disseccano il gas, e possono inoltre servire a trattenere il carburo e il siliciuro d'idrogeno che si trovano mescolati all'idrogeno quando nella preparazione di quest'ultimo gas si impiega il ferro, che contiene sempre un po' di carbonio e di silicio. Sainte-Claire Deville consiglia di far passare il gas sul rame o sulla spugna di platino scaldata al rosso. Tuttavia Lionel osservò alcuni anni fa, che la purificazione, almeno per quanto concerne l'*idrogeno arseniato*, si può fare a freddo. Ripigliando questo studio nel 1879 potè ottenere, come dice Figuier, i risultati seguenti per alcuni metalli. Il rame ossidato, indi ridotto dall'idrogeno, e la spugna di platino, arrestano totalmente l'idrogeno arseniato, quando è in piccole quantità come nel caso ordinario. Impiegando un idrogeno contenente 7 per 100 d'ammoniaca, l'assorbimento è totale ugualmente, ma bisogna far passare il gas molto lentamente. Lo zinco, il piombo, lo stagno, il ferro, il platino, l'oro, l'argento non arrestano l'idrogeno arseniato, nè a freddo nè a $+ 100^\circ$. La forma, sotto cui il rame è più comodo a impiegarsi è la tela metallica di rame rotolata e introdotta in un tubo di vetro. Se l'idro-

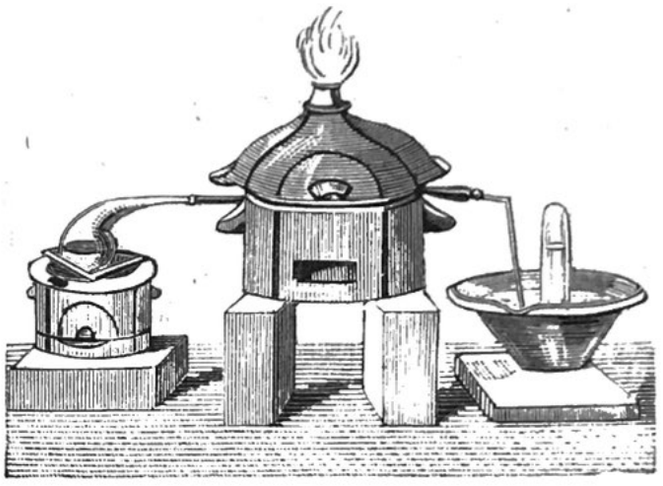


Fig. 23. — DECOMPOSIZIONE DELL'ACQUA PER MEZZO DEL FERRO ROVENTE.

geno non contenesse come impurità che *idrogeno arseniato* e *idrogeno solforato*, la sua purificazione si potrebbe fare a freddo col rame; ma esso contiene anche *idrogeno silicato* e *idrogeno fosforato*, i quali non sono trattenuti a freddo dal rame. Conveniva dunque trovare un altro corpo capace di arrestarli. Quello che sembra riunire tutte le condizioni volute è l'*ossido di rame nero*, CuO, che arresta la maggior parte delle combinazioni dell'idrogeno coi metalloidi ed i metalli. Quest'ossido trattiene a freddo tutte le combinazioni che l'idrogeno può contenere come impurità, tranne gli idrogeni carbonati. L'ossido di rame da impiegarsi di preferenza è quello ottenuto precipitando a caldo il solfato di rame colla potassa disseccata a $+100^{\circ}$.

Per liberare l'idrogeno dai composti idrogenati del solfo, dell'arsenico, del fosforo, dell'antimonio e del carbonio, Schobig impiega di preferenza una soluzione satura di *permanganato di potassa* neutro o acido. Questo sale distrugge ogni traccia d'idrogeno arseniato, formando acido arsenico e punto d'acido arsenioso; ossida ugualmente il fosforo e l'antimonio; i carburi d'idrogeno, così abbondanti nel gas prodotto dalla ghisa attaccata coll'acido cloridrico, sono completamente arrestati dalla stessa soluzione. L'idrogeno solforato è più difficile a eliminarsi; esso sfugge parzialmente all'azione del permanganato neutro o acido, ma il permanganato alcalino lo distrugge totalmente. Da ciò risulta che per ottenere idrogeno perfettamente puro, basta far passare il gas impuro, preparato nella maniera ordinaria, in una bottiglia lavatrice contenente una soluzione satura di permanganato di potassa sopra un'altezza di 10 centimetri, indi in una seconda bottiglia di lisciva di soda.

Secondo Varenne e Hebré, il bicromato di potassa in presenza dell'acqua e dell'acido solforico fornisce risultati ugualmente soddisfacenti e insieme meno costosi.

Produzione industriale dell'idrogeno. — Produrre l'idrogeno non è certamente cosa difficile, bensì il fabbricarlo senza incomode manipolazioni, in grandi masse e realmente a buon prezzo. Tra molti altri inventori, l'ingegnere Enrico Giffard ha intrapreso, in questo senso, alcuni esperimenti che vogliono essere menzionati. Tutta la difficoltà consisteva nel sopprimere la spesa del ferro da ossidarsi. Giffard l'ha eliminata, rivificando il ferro invece di surrogarlo di mano in mano che il bisogno lo richiede; egli lo disossida per mezzo d'una corrente di *ossido di carbonio;* di maniera che la stessa quantità di metallo può servire indefinitamente a decomporre l'acqua e a generare l'idrogeno. In pratica, l'operazione è invertita e si fa in due tempi: 1.° una corrente d'ossido di carbonio passa sul minerale di ferro e lo disossida per la maggior parte; 2.° una corrente di vapore circola in mezzo al metallo e lo ossida abbandonando l'idrogeno che vien raccolto. Queste due operazioni si susseguono alternativamente, essendo che l'ossigeno deposto dall'acqua sul metallo viene ogni volta esportato dall'ossido di carbonio.

Industrialmente, un primo forno viene riempito di coke; la combustione incompleta del carbone genera l'ossido di carbonio, condotto da un tubo in un secondo forno pieno di minerale o di limatura di ferro irrugginito.

L'ossido di carbonio, penetrando nella massa, s'impadronisce dell'ossigeno per passare allo stato di acido carbonico che si lascia sfuggire. Ottenuta la disossigenazione del metallo, si interrompe ogni comunicazione fra i due

forni e s'introduce in mezzo al ferro un getto di vapore. La decomposizione si produce, e l'idrogeno formato sfugge da un tubo di uscita nel gasometro. Da principio il gas è carico di acido carbonico e di ossido di carbonio; ma in capo ad alcuni istanti lo si ottiene puro, con un potere ascensionale di 1000 grammi per metro cubo. Occorrono soltanto cinque minuti per ravvivare il ferro; perciò la produzione del gas è rapidissima. La spesa si riduce al riscaldamento del forno e di una caldaja a vapore, cioè ad una semplice consumazione di carbon fossile, a un prezzo di costo eccessivamente basso. Questo processo si dice per *via secca*.

In tali condizioni di produzione, l'applicazione dell'idrogeno agli aerostati è indicatissima, come pure alla produzione di temperature enormi per effetto

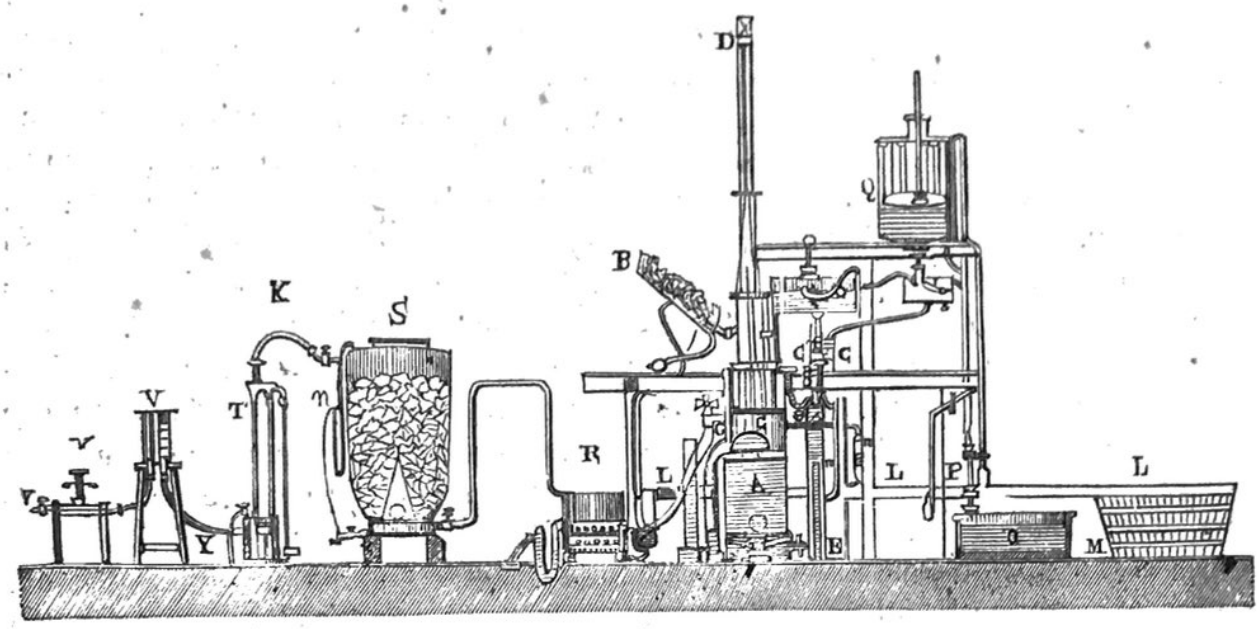


Fig. 24. — Apparecchio di Giffard per la produzione in grande dell'idrogeno.

della combinazione diretta dell'ossigeno e dell'idrogeno, validissimo agente di trasformazione per l'industria.

Giffard ha imaginato un altro processo detto per *via umida*. Nel generatore *A*, dove nasce l'idrogeno (fig. 24), la limatura di ferro è introdotta coll'ajuto del piano inclinato *B* che oscilla a volontà, e cade nel largo condotto *C*, disposto come la bocca superiore d'un alto forno, e messo al riparo dall'aria esterna con una chiusura idraulica mobile, che si solleva all'istante del riempimento per mezzo di una corda avvolta nella gola di una carrucola. La limatura riempie lo spazio interno del vaso *A*, sino ad una lastra inferiore bucherellata e formante doppio fondo. L'acqua mista con acido solforico giunge, pel tubo *E*, alla parte inferiore del vaso *A*, vi si eleva e attacca energicamente la limatura; l'idrogeno prodotto si svolge abbondantemente e sfugge per il tubo *G*. Il solfato di ferro in dissoluzione defluisce dai tubi ad *U*, *H* e si versa per un incanalamento *LLL* in una gran tinozza *M*. L'acqua carica di acido solforico solleva nel ribollimento la limatura, e gli elementi della reazione si trovano sempre in contatto così intimo, che la produzione del gas, a peso uguale di sostanze, è trenta volte circa più considerevole che nell'impiego degli apparecchi ordinari. Il vaso *A* è guarnito di grossi fogli di piombo,

sui quali l'acido non ha azione, e perciò la reazione può essere delle più energiche senza che ne risulti alcun inconveniente. L'acido solforico del commercio contenuto nel serbatojo *O*, vien fatto salire per mezzo di una pompa *P*, nel bacino superiore *Q*, provveduto di un galleggiante che ne indica il livello. Un tubo inferiore, munito d'un robinetto dorato (per evitare l'azione del liquido corrosivo) lo conduce in una ciotola *b*. L'acqua della città è condotta in ugual modo in un'altra ciotola *b'*. L'acido passa dal vaso *b* nel vaso *c* e l'acqua nel vaso *c'*; da questi vasi, l'acqua e l'acido giungono, coll'intermediario di due imbuti fissati a due tubi ad U, nel cilindro *E*, guarnito interiormente di congegni che, facendo cadere i liquidi alternativamente a destra e a sinistra ne operano l'intima mescolanza. Questi liquidi giungono così in proporzioni determinate nel generatore *A*. L'idrogeno prodotto è diretto mediante il tubo *G* in un *lavatore R*, che contiene una serie di tubi bucherati e immersi nell'acqua; esso traversa così dal basso in alto il liquido, che cade anch'esso metodicamente in pioggia nella parte superiore dell'apparecchio e si riversa al di fuori per il tubo *p* foggiato in forma di U. Dopo il lavatore il gas traversa il *disseccatore S*, che è un gran cilindro riempito di calce viva, la quale arresta il vapore acqueo trascinato insieme all'eccesso di acido sfuggito all'acqua del lavatore; indi passa pel tubo *K* a ciò che vien detto il *refrigerante T*, composto di due cilindri concentrici, il cui esterno è percorso dal basso in alto da una corrente d'acqua fredda. L'idrogeno arriva finalmente per il tubo *y* in una campana di vetro *V* contenente un nuovo e ingegnoso sistema che permette di misurarne la produzione e si svolge dal robinetto *v* in quello stato di purezza che è possibile ottenere in una operazione industriale e ad un prezzo infimo.

Gli è con questo bell'apparecchio, montato nell'officina dei signori Flaud, presso al Campo di Marte a Parigi, che Giffard ha gonfiato il grande pallone frenato dell'Esposizione del 1878 e in seguito molti altri aerostati (1).

Acqua (*HO = 9; corrispondente a 2 volumi*). — Che cosa v'ha di più semplice, ha osservato Tissandier, delle esperienze in cui la natura dell'acqua appare nettamente e con ogni certezza? Tuttavia sono scorsi molti secoli per arrivarci, e la dottrina dei quattro elementi (acqua, terra, aria e fuoco) ha traversato tutta una serie di secoli, per non venire distrutta che verso la fine del secolo scorso, sotto il potente impulso di Lavoisier. La ragione è che un tempo il metodo esperimentale non era fondato; che i Cartesii e i Baconi non avevano ancora aperto nuove e feconde vie agli intelletti; bisognava costringersi a pensare come aveva pensato il maestro, e l'esperienza più concludente non bastava sempre a persuadere tutte le menti. La credenza di Aristotile, relativamente ai quattro elementi, era per gli antichi come un assioma matematico che la ragione ammette forzatamente: l'opinione dell'illustre precettore di Alessandro non doveva essere sottoposta ad alcuna discussione, e noi la vediamo perpetuarsi attraverso i secoli senz'alcun esame, arrestare i progressi della scienza, gli slanci dei liberi pensatori costretti a seguire la falsa strada loro tracciata. È inutile insistere lungamente sugli inconvenienti che deve offrire un metodo simile nello studio della natura.

---

(1) Girardin, *Lezioni di chimica industriale;* G. Tissandier, *La Natura,* rivista scientifica (1877).

Boyle, Margraff e gli altri chimici del XVII e del XVIII secolo, sottomettendo l'acqua piovana alla distillazione ne cavavano aria, acqua e terra, donde concludevano che era composta da questi tre corpi; ma come i loro antecessori ammettevano l'acqua elementare essere indecomponibile. Tuttavia

Fig. 25. — Berthollet (Claudio-Luigi).

il celebre medico chimico Hoffmann sostenne formalmente, nel 1700, che l'acqua è composta d'un fluido gasoso sottilissimo e di un principio salino. Era un'idea ardita, ma non fondata su alcuna esperienza positiva, e non ebbe alcun successo. Nel 1746, Eller stritolando l'acqua in un mortajo di vetro raccolse una materia terrosa, ciò che lo condusse a pensare come Boyle, che

l'acqua a poco a poco si convertisse in terra. Rouelle, pel primo, riconobbe la vera origine del residuo terroso lasciato dall'acqua piovana, dopo la distillazione, e spiegò che questo residuo, infinitamente piccolo, proviene dalla polvere che entra nei vasi, poichè l'acqua non lascia, secondo lui, alcun sedimento terroso se si mette molta attenzione nel distillarla. Scheele, indi Lavoisier, dimostrarono che la terra così ottenuta dagli antichi chimici, proviene o dalla materia propria dei vasi di vetro che l'acqua scioglie con una ebollizione prolungata, o dal logorìo dei mortai.

Nel 1776, Macquer, dimostratore di chimica al Giardino botanico di Parigi, avendo posto un piatto di porcellana bianca sulla fiamma del gas idrogeno puro che bruciava al collo d'una bottiglia (*lampada filosofica*), osservò che questa fiamma non era accompagnata da nessun fumo propriamente detto e che non deponeva fuliggine. Il posto del piatto lambito dalla fiamma si coprì di goccioline molto simili a un liquido che, dopo verificazione, fu riconosciuto essere acqua. Ma Macquer non si arrestò a questo semplice fatto. Nel 1781 Warltire imaginò che una scintilla elettrica non potrebbe traversare alcuni miscugli gasosi senza determinarvi qualche cangiamento. Fece degli esperimenti sull'idrogeno misto all'aria; fortunatamente previde una possibile esplosione, e chiuse il miscuglio in un vaso metallico. Osservò che dopo la combustione, avveniva una perdita di peso sensibilissima e una formazione di acqua.

Cavendish ripetè subito l'esperienza di Warltire, e, come quest'ultimo, riconobbe che facendo detonare un miscuglio di ossigeno e d'idrogeno si forma dell'acqua. Nell'aprile 1783, Priestley aggiunse una circostanza capitale a quelle che risultavano dalle esperienze de' suoi predecessori. Egli provò che il peso dell'acqua che si depone sulle pareti di un vaso al momento della detonazione dell'ossigeno e dell'idrogeno, è la somma del peso di quei due gas. James Watt, al quale Priestley comunicò quest'importante risultato, colla penetrazione d'un uomo superiore, ci vide subito la prova che l'acqua non è un corpo semplice, ma che è composta dai due gas ossigeno e idrogeno, privati di una parte del loro calorico latente o elementare.

Verso lo stesso tempo, Lavoisier ripeteva, con Gingembre, alcuni esperimenti sullo stesso soggetto, senza poter determinare la natura del liquido prodotto dalla combinazione dell'ossigeno coll'idrogeno. Egli pensava che l'ossigeno dovesse, bruciando, dare acido vetriolico e acido solforoso (proveniente dall'acido solforico impiegato nella preparazione dell'idrogeno. Vi era stato condotto da una teoria imaginaria, secondo la quale « in ogni combustione si produce un acido, e quest'acido è vetriolico, bruciando il solfo; fosforico, bruciando il fosforo; aria fissa, bruciando il carbone. » Secondo questa teoria, l'aria infiammabile doveva ugualmente produrre un acido colla sua combustione.

Tuttavia, riferisce lo storico della chimica, varii indizii gli fecero dubitare dell'esattezza della sua teoria, almeno in quanto concerneva la combustione dell'idrogeno. Per dissipare i suoi dubbii, fece costruire due casse pneumatiche, di cui l'una doveva fornire l'ossigeno, l'altra l'idrogeno in quantità sufficentemente grandi; alcuni tubi a robinetto permettevano di condurre questi due gas, a volontà, in una campana ove dovevasi compire la combu-

stione. Quest' importante esperienza fu fatta il 24 giugno 1783. Il risultato non fu dubbio. « L'acqua ottenuta, sottomessa a tutte le prove imaginabili, parve di purezza uguale a quella dell'acqua distillata: essa non arrossava menomamente la tintura di tornasole, non inverdiva il siroppo di viole, non precipitava l'acqua di calce, finalmente con nessun reattivo conosciuto fu possibile scorgervi il menomo indizio di mescolanza. »

A questa esperienza assistevano Laplace, Le Roi, Van der Monde e Blagden, segretario della Società reale di Londra. « Quest'ultimo c'informò, aggiunge Lavoisier, che Cavendish aveva già tentato a Londra di bruciare l'aria infiammabile in vasi chiusi, e che ne aveva ottenuta una quantità d'acqua apprezzabile. » Ma Cavendish non lesse la sua Memoria dove rendeva conto delle sue esperienze alla Società reale di Londra, che nel 1784, mentre Lavoisier aveva letto la sua il 25 giugno 1783 all'Accademia delle scienze di Parigi, ove proclamò che *l'acqua non è un elemento, ma è composta di aria infiammabile* e *aria vitale*. Questa differenza di date decide della priorità in favore del chimico francese.

Lavoisier e Meusnier ripeterono subito le loro esperienze in grande scala, servendosi di un nuovo apparecchio (fig. 20 a pag. 49). Due grandi campane *AA* sono piene, una di ossigeno l'altra d'idrogeno; esse pescano in due vasi di rame *BB* pieni d'acqua, e muniti di contrapesi perchè s'inalzino da sè stessi quando vi s'introduce il gas. I tubi *C C* a robinetti son destinati a condurre i gas dai gasometri in un gran pallone di vetro *D*, in cui s'è cominciato a fare il vuoto per mezzo d'un tubo *F* comunicante, prima dell'esperienza, col piatto d'una macchina pneumatica. Vi s'introduce allora l'ossigeno, poi, per mezzo di una macchina elettrica messa in comunicazione coll'asta di rame *E*, le cui estremità sono terminate a palla, e che è chiusa in un involucro di vetro, si stabilisce una corrente di scintille elettriche, che vengono a scoppiare tra la palla *G* e l'estremità *H* del tubo apportatore dell'idrogeno. Le scintille infiammano quest'ultimo gas che esce dal tubo *H* per un'apertura piccolissima. Il liquido che risulta dalla combustione dell'idrogeno in seno all'ossigeno si condensa bentosto in goccioline sulle pareti del pallone; in capo a un'ora o due la sua quantità si eleva già ad una quindicina di grammi. Lavoisier riconobbe così che abbisognavano 85 parti in peso di ossigeno e 15 parti d'idrogeno per comporre 100 parti d'acqua.

Questa operazione fu ripresa ancora, nel 1790, da Fourcroy, Seguin e Vauquelin. Cominciata il 13 maggio, non fu compiuta che il 22; la combustione fu mantenuta, senza interruzione, per 185 ore. Gli esperimentatori non abbandonarono un solo minuto l'apparecchio, e si riposavano per turno sopra un materasso in un canto del laboratorio. Consumarono così litri 515,36 di idrogeno e litri 267,30 di ossigeno, ottenendo grammi 384,82 d'acqua perfettamente pura, che si conserva al Museo di storia naturale a Parigi. Sgraziatamente l'operazione con questo apparecchio è lunghissima e dà risultati poco esatti. Meusnier imaginò un apparecchio diverso per mostrare la formazione dell'acqua colla combustione dello spirito di vino; grammi 489,51 di spirito di vino, bruciati sotto un serpentino che condensava esattamente i vapori, gli fornirono circa grammi 521 d'acqua. Il suo metodo non è più esatto del precedente.

Dopo aver mostrato la composizione dell'acqua per sintesi, Lavoisier la mostrò per analisi. Fu così condotto a decomporre l'acqua facendola passare sopra il ferro incandescente, e accertò che in questo esperimento il ferro si ossida, mentre l'idrogeno si svolge e che inversamente si può rigenerare l'acqua coll'azione dell'idrogeno sull'ossigeno stato assorbito dal metallo.

Nella *Fisica*, trattando dell'elettricità dinamica abbiamo parlato dell'analisi dell'acqua per mezzo della pila voltaica e qui indietro abbiamo indicato come sia possibile verificare coll'*eudiometro* il risultato analitico; ma quest'apparecchio richiede una certa abitudine di manipolazione, senza la quale si è quasi sicuri di avere risultati inesatti. La composizione dell'acqua è stata più certamente e più rigorosamente stabilita colla sintesi fattane nel 1842 da Dumas, il quale perfezionò il metodo imaginato nel 1820 da Berzelius e Dulong.

Da principio Dumas pose tutte le sue cure nella purificazione e nel disseccamento dell'idrogeno che, preparato colle materie del commercio, può sempre contenere diversi gas. L'acido solforico è purificato con metodi di cui parleremo trattando di questa sostanza: rimangono quindi da distruggere i prodotti risultanti dall'impurità dello zinco, che sono un carburo d'idrogeno, acido solfidrico e idrogeno arseniato; vi è inoltre sempre aria trascinata. Il gas passa dunque per diversi depuratori, i quali sono lunghi tubi ad U (fig. 26) contenenti frammenti di vetro impregnati, il primo di potassa per assorbire il carburo d'idrogeno; il secondo di nitrato di piombo per l'acido solfidrico; il terzo di solfato d'argento per l'idrogeno arseniato; il quarto e il quinto d'acido solforico per la quasi totalità del vapore acqueo; finalmente il sesto di acido fosforico anidro che ne leva le ultime tracce; da quest'ultimo tubo il gas, assolutamente puro e secco, giunge in un pallone di vetro di una fusibilità minore di quella del vetro ordinario, e che è in parte riempito di ossido di rame perfettamente essiccato. Per operare, dopo aver lasciato passare il gas abbastanza a lungo per esser certi che nell'apparecchio non v'è più aria, ma soltanto il gas idrogeno, si scalda fortemente il pallone con una lampada ad alcool. L'idrogeno, quando la temperatura dell'ossido è abbastanza elevata, brucia a spese del suo ossigeno e produce così acqua, che viene condensata in un recipiente previamente seccato con cura, e riparato dall'umidità atmosferica per mezzo di tubi disseccanti; si raffredda questo recipiente durante tutto il corso dell'operazione per condensarvi il vapore acqueo prodottosi. Prima di terminare l'assetto dell'apparecchio si sarà pesato colla massima precisione: 1.° il pallone contenente l'ossido di rame; 2.° il recipiente destinato a raccogliere l'acqua formata, e con esso il primo tubo disseccante che lo segue e che deve trattenere il vapore acqueo necessariamente trascinato dall'eccesso del gas idrogeno che sfugge. Ad operazione compiuta, si lascia raffreddare l'apparecchio, poi si scaccia l'idrogeno che si trova nel pallone dell'ossido di rame e nel recipiente dell'acqua per mezzo d'una corrente d'aria perfettamente secca, e questo perchè avendoli pesati prima con aria, se si pesassero pieni di ossigeno vi sarebbe nella seconda pesata un errore eguale alla differenza in peso di questi due gas. Allora si separa il pallone dall'ossido e lo si pesa; la perdita che ha provato rappresenta il peso esatto dell'ossigeno che ha perduto e che si è combinato col-

l'idrogeno; si pesa quindi come prima il recipiente col primo tubo disseccante che lo segue; l'aumento di peso rappresenta dunque esattamente anche il peso dell'acqua prodotta, e se da questo si sottrae il peso dell'ossigeno, se ne deduce quello dell'idrogeno. Invece di pesare le diverse parti piene d'aria, è più esatto, benchè più incomodo, pesarle dopo avervi praticato il vuoto.

Dalle numerose esperienze fatte da Dumas con questo apparecchio, e in ciascuna delle quali otteneva 50 grammi d'acqua, risultò che l'acqua è composta esattamente in peso di 8 parti di ossigeno e 1 d'idrogeno, o 100 del primo corpo e 12,5 del secondo, vale a dire che 100 parti d'acqua contengono 88,888 dell'uno e 11,112 dell'altro. Questi numeri concordano perfettamente coi risultati calcolati secondo la composizione in volumi. Infatti l'acqua risulta dalla combinazione di 2 volumi d'idrogeno e di 1 d'ossigeno, che danno 2 volumi di vapore acqueo soltanto; poichè i due gas combinandosi provano una condensazione, cosa che succede sempre quando i gas si combinano in

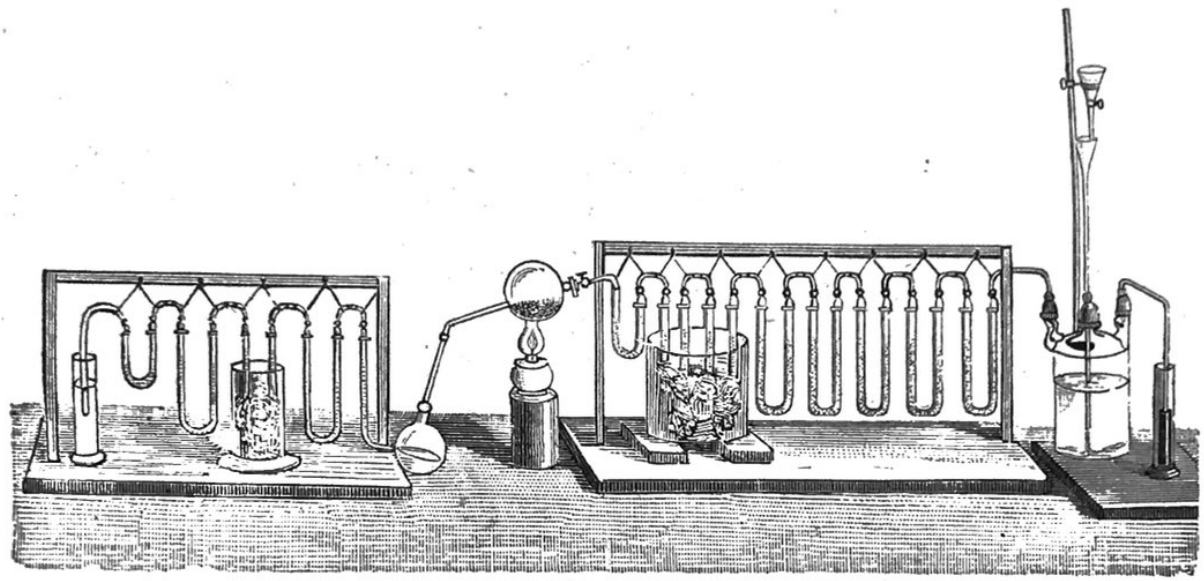


Fig. 26. — Sintesi dell'acqua (Dumas).

volumi disuguali. Ora, la densità dell'idrogeno essendo 0,06926, il doppio è 0,13852, e quella dell'ossigeno di 1,10563, numeri che sono sensibilmente nel rapporto di 1 a 8. Si può egualmente verificare con questi numeri la densità del vapore acqueo trovata uguale a 0,622 coll'esperienza diretta.

Infatti il numero 0,13852, doppio dalla densità dell'idrogeno pei suoi due volumi, aggiunto a 1,10563, densità dell'ossigeno, dà per il peso di due volumi di vapore acqueo 1,24415, la cui metà per un solo volume è 0,622075, numero che concorda con quello trovato da Regnault.

L'acqua è dunque un ossido d'idrogeno; il suo nome scientifico è *protossido d'idrogeno*.

Oltre la decomposizione dell'acqua colla pila, se ne ottiene la decomposizione col calore, come ha dimostrato Grove. Egli immergeva nell'acqua una palla di platino fortemente scaldata ed osservava lo svolgimento intorno a questa palla di bolle formate d'un miscuglio tonante d'ossigeno e d'idrogeno. Sainte-Claire Deville dimostrò in seguito che il vapore acqueo subisce, a cominciare da 1000° circa, una decomposizione che è parziale per questa

temperatura dell'acqua e progressiva coll'aumentare della temperatura. Questo fenomeno di *dissociazione*, vale a dire questo modo di decomposizione parziale limitato dal fenomeno inverso di combinazione parziale alla stessa temperatura, vien dimostrato per mezzo di un tubo di porcellana porosa fissato nell'asse d'un tubo di porcellana verniciata e impermeabile (fig. 27) scaldato al rosso vivo. Si fa giungere nel tubo interno una corrente di vapor acqueo, e, nello spazio annulare, una corrente di acido carbonico. I gas uscendo dall'apparecchio vengono ricevuti in tubi di un centimetro di diametro e di un metro d'altezza sopra una vasca contenente lisciva di potassa; l'acido carbonico è assorbito, e il gas che si raccoglie al sommo del tubo è un miscuglio di ossigeno e d'idrogeno. Una parte del vapore acqueo si è dunque *dissociata* nel tubo di terra porosa. L'idrogeno proveniente dalla dissociazione secondo le leggi dell'*endosmosi*, ha traversato il tubo poroso più in fretta dell'ossigeno, da cui si trova così separato per l'azione d'un semplice filtro, e si svolge coll'acido carbonico all'estremità del tubo esterno, mentre l'ossigeno e un po' d'acido carbonico si svolgono all'estremità del tubo interno.

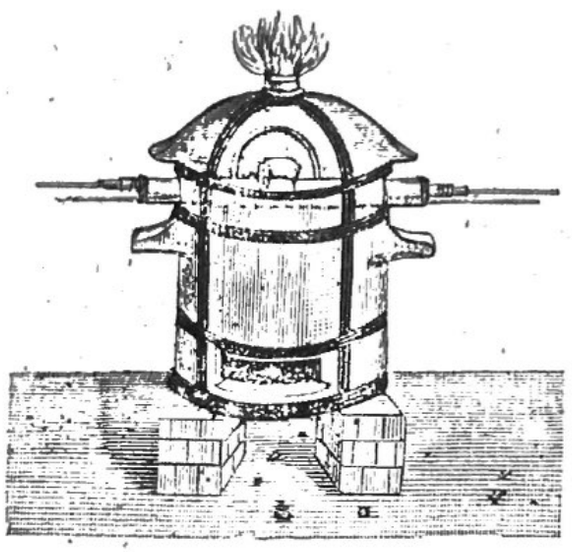


Fig. 27. — Dissociazione dell'acqua.

È inutile ritornare sulle proprietà fisiche dell'acqua, di cui parlammo in vari capitoli della *Fisica*. Si sa che l'acqua è inodora, insipida, incolora in piccolo spessore e d'un colore turchino indaco sotto un grande spessore; ma siccome essa ha un potere dissolvente grandissimo, che si esercita quasi su tutti i corpi, essa presenta spesso diverse colorazioni, dovute a materie straniere liquide, solide e gasose che tiene in dissoluzione. Questo potere dissolvente aumenta coll'aumentare della temperatura pei corpi solidi o liquidi, e diminuisce al contrario per i gas. Alla temperatura di fusione dello zinco, temperatura che si ottiene scaldando l'acqua in una pentola di Papin, essa discioglie il vetro. Poichè dunque tutti i corpi sono solubili nell'acqua, e un gran numero molto facilmente, si comprende come sia impossibile trovare in natura l'acqua perfettamente pura. Secondo la varietà e la quantità delle sostanze che contengono le acque si possono dividere in tre classi: *acque potabili*, *non potabili* e *minerali*.

Le *acque potabili* sono quelle che possono servire di bevanda giornaliera senza che dal loro uso risulti alcun inconveniente per l'economia animale. Si riconosce generalmente che un'acqua è potabile quando è viva, vale a dire ben aerata, fresca e di sapore gradevole, quando è inodora, incolora, limpida, quando cuoce bene i legumi, scioglie il sapone senza formar grumi, conserva la sua trasparenza durante l'ebollizione, non lascia che un minimo residuo coll'evaporazione e non è intorbidata che debolmente dai reagenti. Le acque piovane, di neve, fluviali e correnti, quelle delle sorgenti che nascono in terreni cristallini, quelle della maggior parte dei pozzi artesiani, presentano nel maggior numero dei casi tutti questi caratteri riuniti.

Qui si presenta una questione di somma importanza per l'igiene pubblica, questione che malgrado le numerose ricerche a cui ha dato luogo, non è ancora perfettamente chiarita; vogliamo dire della qualità delle *acque potabili* e delle cause che possono renderle insalubri. Il problema è assai complesso, come quello relativo all'aria atmosferica. L'acqua è difatti, coll'aria, il veicolo più abituale delle malattie epidemiche: non si sarà mai fatto troppo per trovare il mezzo di renderla inoffensiva e di conservarle in ogni caso le sue proprietà benefiche. Non si può negare che si vedono oggi comparire quasi sempre le febbri intermittenti, tifoidi, ecc., dappertutto dove la popolazione fa uso d'un'acqua infetta di sostanze organiche in decomposizione. Si potrebbero moltiplicare gli esempii; ma noi riassumeremo la questione valendoci d'uno studio particolare di Parville e Figuier.

Secondo una relazione del *Medical Department*, morirono in Inghilterra, nel 1869 e 1870, di febbre tifoide o malattie analoghe 15 000 persone. Aggiungendovi i casi di tifo e di febbre semplice si possono valutare le perdite a 20 000. Questo numero di morti corrisponde a circa 200 000 malattie di cui ciascuna dura almeno tre settimane. È, in fin dei conti, una perdita reale e una diminuzione di forza viva per il paese. Ora si fa risalire la causa del male all'uso di acque infette dal contatto di dejezioni d'ogni sorta. A Guildfort (contea di Surrey) una fogna lascia penetrare le sue infiltrazioni in un pozzo che alimenta gran parte della città: 330 case vi derivano l'acqua. In queste case scoppiano in una settimana 154 casi di febbri enteriche; la settimana seguente si rilevano 100 casi nuovi; nelle altre 1345 abitazioni della città non si osserva un solo caso. A Rotherham (contea di York) sono utilizzate varie sorgenti; ve n'è una posta in vicinanza d'una casa le cui fogne non hanno sfogo sufficente; tutti quelli che vi si alimentano provano accidenti. In un'altra città, a Zerling, una inondazione mescola le acque di sorgente e le acque di scolo: in due mesi, sopra una popolazione di 900 persone, 300 sono colpite di febbre tifoide e 41 muojono.

È dunque a ragione che gl'igienisti considerano come pericolose tutte le acque che contengono sostanze organiche in putrefazione e sopratutto sostanze organiche di origine animale. In che questa materia organica può essere pericolosa? Non è che essa costituisca un elemento tossico: il fenomeno è più complesso. La sostanza organica in soluzione o in sospensione crea nell'acqua un ambiente particolare proprio allo sviluppo d'esseri infinitamente piccoli del genere dei *vibrioni*. Non è più allora soltanto acqua, è un mondo di vegetali microscopici e di animaletti che nascono, vivono e crescono con rapidità vertiginosa. Questi infusorii trovano nel liquido sali calcari, magnesiaci e ammoniacali; eccoli mirabilmente serviti, e la loro esistenza è assicurata. Bevete una goccia di quel liquido e inghiottirete milioni di esseri minuscoli! Tuttavia non bisogna subito concludere che aprendo la porta del vostro corpo a quelle miriadi di infusorii abbiate lasciato penetrare il veleno in voi. Vi sono vibrioni non malefici; altri, al contrario possono determinare la putrefazione in mezzo ai nostri tessuti. Se un'acqua viene in contatto con detriti atti a nutrire questi vibrioni malefici, essa diventa immediatamente un liquido più dannoso, più tossico di ogni veleno; poichè il veleno, per quanto sia potente, finirà per perdere le sue

proprietà diluito che sia in una gran quantità di acqua; i vibrioni al contrario cresceranno facilmente in questo ambiente proprio alla loro natura; si moltiplicheranno all'infinito e invaderanno il liquido in tutte le sue parti comunicandogli le loro proprietà attive. Così l'acqua infetta di sostanze organiche non è un liquido inerte, sporco; è un liquido attivo, vivente in certo modo, e che in alcuni casi può portare seco la morte.

Noi abbiamo già segnalato l'insufficienza della filtrazione; così, se si filtra acqua zuccherata, lo zucchero passerà attraverso al filtro assolutamente come l'acqua. Il carbone tanto vantato non purifica: Crace Calvert, il valente chimico inglese, ha dimostrato che il carbone di legna, il permanganato di potassa, ecc., contrariamente all' opinione comune, facilitano la putrefazione e favoriscono la produzione degli animaletti. Davaine aveva riconosciuto che il sangue completamente putrefatto injettato sotto il tessuto d'un coniglio è molto meno attivo del sangue che trovasi in istato di putrefazione incipiente; questo strano risultato gli suggerì l'idea di trattare il sangue putrefatto con carbone, per estrarre i gas della putrefazione. Dopo l'azione del carbone, il sangue riprese una nuova attività tossica. È probabile che i gas disciolti nel liquido impedissero lo sviluppo degli animaletti. In ogni caso risulta da questa osservazione che il carbone, lungi dal togliere al liquido le sue proprietà tossiche, comunica loro al contrario una nuova energia.

L'infezione d'un corso d'acqua risulta sopratutto dalle decomposizioni multiple delle materie organiche animali o vegetali. Le materie organiche si trasformano in *carburo d'idrogeno* in *acido carbonico*, *ammoniaca*, *acido solfidrico*, ecc., e per così trasformarsi, esse tolgono all'acqua l'aria che vi si trova disciolta.

Si può farsi un'idea dell'impurità d'un'acqua dalla quantità di materia organica che racchiude e dal suo impoverimento in ossigeno. È impossibile basarsi sul colore, nè sull'odore, nè sul sapore, nè anche assolutamente sull'analisi chimica. Le materie in sospensione nell'acqua possono essere inerti, non toglierle alcuna delle sue buone qualità e tuttavia modificarne il colore. L'odore può trarre in inganno. Un'acqua che non spande nessun odore può essere profondamente alterata, come le acque delle cartiere e delle fabbriche di zucchero e di fecola, ecc. Un'acqua esalante un odore solforoso può, al contrario, essere d'una salubrità incontestabile. L'analisi chimica falla parimente, poichè la stessa acqua chiusa in una bottiglia può, certe volte, e colla sola azione del tempo, guadagnare o perdere in qualità.

Girardin ha proposto la definizione seguente: « Un'acqua è pura quando gli animali ed i vegetali dotati d'un organismo superiore vi possono soggiornare; un'acqua può con certezza essere considerata malsana quando i pesci non possono viverci. » Egli riconosce altresì la qualità dell'acqua o la sua alterazione col processo seguente: La flora e la fauna d'un'acqua caratterizzano la sua purezza. Esempi: il *crescione di fontana* non spunta che nell'acqua eccellente; le *spighe acquatiche* e le *veroniche* abbisognano per svilupparsi d'un'acqua di buone qualità; le *canne*, i *lapazii*, le *cicute*, le *mente*, le *lisimachie*, i *giunchi* e le *ninfee* si accomodano con acque mediocri; i *carici* vivono in acque scadenti. Tra i molluschi il *Physa fontinalis* non vive che nell'acqua purissima. Vengono quindi il *Valvata piscinalis* in acque sane,

il *Linnæa ovata* e *stagnalis*, il *Planorbis marginatus* in acque ordinarie, il *Cyclas cornea*, il *Bitinia impura* e il *Planorbis cornæus* in acque medriocri; nessun mollusco vive nelle acque infette.

Per essere certi di bere acqua inoffensiva bisogna dunque avere un mezzo

Fig. 28. — Le orribili sofferenze cagionate dalla sete durante le lunghe ore d'una bonaccia.

pratico di toglierle la materia organica solida. Numerosi esperimenti furono tentati a questo scopo. L'allumina gelatinosa precipita la sostanza organica disciolta; la spugna di ferro brucia anch'essa la materia organica; la magnesia calcinata ancor essa la leva, ma precipitando la calce, cosa che può presentare alcuni inconvenienti. Una sola sostanza uccide radicalmente e senza

contestazioni gl'infusorii e le muffe prevenendo il loro ulteriore sviluppo, ed è l'*acido fenico* o meglio l'*acido cresilico*. Si può anche far bollire l'acqua per uccidere la vitalità dei suoi elementi attivi, e siccome privata d'aria e di acido carbonico, l'acqua diventerebbe indigesta, la si filtrerà dopo la bollitura sopra un po' di caffè in polvere. Finalmente si è maggiormente sicuri di aver acqua bevibile realmente purificata facendola filtrare, al momento di servirla, sopra un tampone di spugna di ferro o d'allumina gelatinosa che fisserà le polveri organiche in sospensione.

In quanto concerne il rinsanicamento generale dei corsi d'acqua, gli scienziati si arrestarono dopo maturo esame a preconizzare l'azione preventiva combinata del sole e della vegetazione, vale a dire, vorrebbero che si conducessero le acque in sottili strati sulle superfici coltivate dove perderebbero le materie organiche che contengono in dissoluzione, si chiarificherebbero e tornerebbero per appositi canali alle fontane, dopo aver ripreso le loro qualità normali.

Quest'alterazione delle acque potabili, come si vede, è soltanto accidentale; tuttavia le acque, ripetiamo, non sono mai chimicamente pure, anche se circostanze eccezionali non le rendono affatto improprie ai vari usi. L'acqua caduta sotto forma di pioggia o di rugiada ha disciolto nell'atmosfera ossigeno, azoto e acido carbonico insieme a una piccola quantità di ammoniaca e di azotato d'ammoniaca; l'acqua delle sorgenti contiene, oltre i gas disciolti, diverse sostanze tolte al terreno e che le danno qualità diverse secondo la natura dei terreni in cui ha soggiornato. È perciò che l'acqua di pioggia raccolta in rasa campagna dopo i primi acquazzoni è più pura di quella raccolta nelle città sopra le quali ondeggia un'atmosfera carica di polveri d'ogni sorta; i primi acquazzoni, difatti, spazzando l'atmosfera hanno trascinato con loro tutti i corpuscoli sospesi nello spazio; i quali deponendosi nei vasi dove si chiudono, comunicano all'acqua un odore ed un sapore più o meno sgradevole. Ciò che il volgo ignorante chiama *piogge di ceneri*, *piogge di sangue*, *piogge di solfo*, *piogge di manna*, ecc., e che considerava un tempo come presagio di grandi sventure, sono semplicemente piogge che, traversando gli strati atmosferici, hanno trascinato nella loro caduta fine polveri minerali nere o rossicce sospese nell'aria, oppure polline (polvere seminale delle piante in fiore) rosso, giallo o variamente colorato, oppure funghetti e licheni. « La potenza del vento, dice J. Girardin, spazzando la superficie della terra, trasporta a grandi altezze masse di sostanze diverse, di piccoli vegetali che cadono poi colle acque del cielo. Nell'aprile 1827 cadde in Persia, nella provincia di Rucoè, non lungi dal monte Ararat, una *pioggia di manna* o di *sementi* che in certi luoghi coprì la terra d'uno strato di $0^m,16$ di spessore. I montoni ne mangiarono e gli uomini ne hanno fatto un pane discreto. Questa pretesa manna non era altro che un piccolo lichene, come riconobbero Thenard e Desfontaines, membri dell'Istituto, a cui fu inviato un campione dall'ambasciatore francese in Russia. Le *nevi rosse* così frequenti nelle Alpi, nelle regioni polari e così abbondanti nella Nuova Shetland meridionale, sono colorate da globuli sferici, i quali non sono altro che piccoli funghi del genere *uredo*.

Le acque sorgive, di pozzo e di fiume contengono sempre una quantità

apprezzabile di diversi sali in dissoluzione, ed alcune in quantità abbastanza notevoli perchè cessino di essere potabili e proprie agli usi domestici. Le acque di Parigi sono in questo caso: esse contengono una quantità considerevole di calce o gesso che impedisce la cottura dei legumi; esse decompongono il sapone, e rendono le digestioni difficili. La presenza del calcare, benchè nociva per certi usi, come sarebbe per la tintoria, è piuttosto utile che dannosa quando la quantità non è troppo considerevole, poichè questo corpo è necessario allo sviluppo delle ossa degli animali e perciò, come bevanda, l'acqua potabile che ne contiene è preferibile ad acque più pure. In certe località le acque ne contengono quantità tanto grandi da formar presto incrostazioni che ostruiscono i tubi: quando si projettano queste acque sopra oggetti qualunque, a più riprese, lasciandoli asciugare dopo ogni aspersione, questi oggetti finiscono per coprirsi d'un denso strato: così si possono riempire forme di medaglioni che sono riprodotte fedelmente. Questa specie d'incrostazioni sono oggetto di un commercio speciale per gli abitanti vicini alle *sorgenti pietrificanti,* come a Saint-Allyre, a Royat in Alvernia, ai bagni di San Filippo in Toscana.

Le acque di fiume e correnti contengono principalmente carbonati di calce e di magnesia, solfati di calce, di magnesia e di soda, cloruri ed anche metalli, alcuni sali di potassa, allumina, ossido di ferro, materie organiche in quantità apprezzabili, come si può giudicare dal quadro seguente che dà, in milligrammi, il residuo per litro:

Loira, vicino a Firminy	35	Isère, a Grenoble	188
Rodano, a Lione, d'estate	107	Vesle, sopra Reims	190
Mosella, a Metz	116	Doubs, a Besanzone	230
Garonna, a Tolosa	137	Reno, a Strasburgo	232
Saona, a Lione	141	Schelda, a Cambrai	294
Senna, prima della sua unione colla Marna	178	Lys, vicino a Menin	351
Marna, prima della sua unione colla Senna	180	Tamigi, vicino a Greenwich	397
		Tevere, a Roma	546

La conoscenza di questa composizione delle diverse acque ha un'immensa importanza. Citiamo solamente, come esempio, la memoria che il dottor Demortain, farmacista capo dell'esercito d'Italia nel 1859, indirizzava all'Accademia delle scienze sulla composizione delle acque correnti in Lombardia, considerate relativamente all'influenza che si può attribuir loro sulla produzione del *gozzo,* malattia tanto comune in quella regione. Una serie di analisi fatte colla massima diligenza, forma una scala di composizione delle acque che servono agli usi delle popolazioni fra le quali il gozzo è endemico. Demortain richiama l'attenzione specialmente sopra due fatti che emergono in questo quadro. Il primo è l'assenza completa di sali di magnesia nelle acque delle località dove si è osservato il maggior numero di gozzuti; il secondo è l'assenza simultanea del cloro; vi sono così pochi cloruri, che per scoprirne le tracce fu mestieri ricominciare varie esperienze e agire su grandi quantità. Inoltre tutte queste acque sono *crude*, perciò cuociono male i legumi e non fanno saponata. Tutte, infatti, accusano notevoli proporzioni di carbonato e di solfato di calce e molte, spogliate di questi sali e di acido carbonico, somigliano affatto all'acqua distillata. Finalmente molte di esse non hanno dato che un piccolissimo volume d'aria.

I reagenti che servono a riconoscere i sali contenuti più ordinariamente nelle acque sono: 1.° *L'acqua di calce,* per dimostrare la presenza dell'acido carbonico libero, caso in cui si produce un intorbidamento: 2.° l'*ossalato d'ammoniaca* che svela la calce col precipitato bianco che si produce agitando il liquido; 3.° il *cloruro di bario,* che produce istantaneamente un precipitato bianco coll'acido solforico dei solfati; 4.° il *nitrato d'argento* che svela facilmente i cloruri producendo il cloruro d'argento il quale, bianco al momento della sua formazione, non tarda a colorarsi sotto l'influenza della luce; 5.° il *solfidrato d'ammoniaca* che svela immediatamente i metalli propriamente detti; 6.° il *cloruro d'oro* che accusa la presenza dei corpi organici nell'ebollizione, prendendo allora il liquido una tinta bruna pronunciatissima.

Tutte le acque esposte al contatto dell'aria ne contengono gli elementi. La presenza dell'aria allo stato di soluzione nell'acqua è indispensabile alla respirazione dei pesci. Infatti, se si pone un pesce nell'acqua privata d'aria, facendola prima bollire, indi raffreddare al riparo dell'atmosfera, il pesce muore in capo ad alcuni istanti. Per raccogliere i gas atmosferici in dissoluzione in un'acqua, si riempie di quest'acqua un pallone di circa un litro, chiuso da un tappo traversato da un tubo ugualmente pieno d'acqua e che termina su una vaschetta a mercurio. Si scalda l'acqua; essa si dilata e trabocca in parte sulla superficie della vasca: tosto appajono bolle di gas partenti dal fondo del pallone. Si colloca allora una provetta piena di mercurio sopra l'estremità del tubo; l'aria che si svolge vi si raccoglie con una piccola quantità dell'acqua scacciata dal pallone coll'ebollizione. In capo a circa 20 minuti, l'acqua che è passata nella provetta è abbastanza calda per non sciogliere più il gas. Allora si misura il volume del gas sprigionato; se ne fa assorbire l'acido carbonico dalla potassa e si analizza il residuo. I risultati variano secondo la natura dell'acqua. Troost ha trovato per un litro d'acqua piovana 23 centimetri cubi di gas formati di:

Azoto	15cc,1	= 23, corrispondenti a	Azoto.	65cc,66	100,00
Ossigeno	7 4		Ossigeno.	32 15	
Acido carbonico . . .	0 5		Acido carbonico . . .	2 19	

Un litro d'acqua della Senna gli ha dato:

Azoto	21cc,4	= 54,1, corrispondenti a	Azoto.	39cc,55	100,00
Ossigeno	10 1		Ossigeno.	18 67	
Acido carbonico . . .	22 6		Acido carbonico . . .	41 78	

Il rapporto dei volumi dell'azoto e dell'ossigeno disciolti nell'acqua è dunque molto diverso da quello che hanno nell'aria. Questa differenza trova la sua spiegazione nelle leggi della solubilità dei gas:

1.° *L'acqua in contatto con un'atmosfera indefinita di un gas, ne scioglie un volume che, ridotto alla pressione di questa atmosfera, è, per una temperatura data, in un rapporto costante col volume del liquido.*

Così l'acqua a 0° posta in presenza d'un'atmosfera indefinita di ossigeno, ne scioglie un volume che è 0,04114 del volume d'acqua, vale a dire che un litro d'acqua ne discioglie 41cc,14; in presenza di un'atmosfera illimitata di azoto, l'acqua a 0° ne discioglie un volume che è 0,02035 del volume d'acqua, vale a dire ne scioglie 20cc,35. Questo rapporto costante, cioè il volume di

gas disciolto da un litro d'acqua, è chiamato il *coefficente di solubilità* del gas. Esso varia colla temperatura. Risulta da questa legge enunciata la prima volta de Enrico di Manchester nel 1805, che il peso del gas disciolto da un dato volume di liquido è proporzionale alla pressione che il gas non disciolto esercita sul liquido. Il gas disciolto dovrà dunque svolgersi in totalità quando si farà il vuoto sopra la soluzione, e al contrario, se si aumenta la pressione del gas messo in contatto col liquido, se ne potrà disciogliere un maggior peso.

2.° *L'acqua in presenza d'un'atmosfera formata di parecchi gas, scioglie ciascuno di essi come se fosse solo, colla pressione che possiede nel miscuglio.*

È così che l'acqua in contatto coll'aria atmosferica discioglie l'azoto come se esistesse solo con una pressione uguale a circa $^4/_5$ della pressione totale, e l'ossigeno come se formasse da sè l'atmosfera, con una pressione uguale a $^1/_5$ della pressione totale: così il rapporto in cui si trovano disciolti questi gas è uguale a

$$\frac{0{,}02035 \times \frac{4}{5}}{0{,}04114 \times \frac{1}{5}} = \frac{0{,}01628}{0{,}00823};$$

ciò che dà:

Azoto . . . 66,4
Ossigeno. . 33,6 } 100.

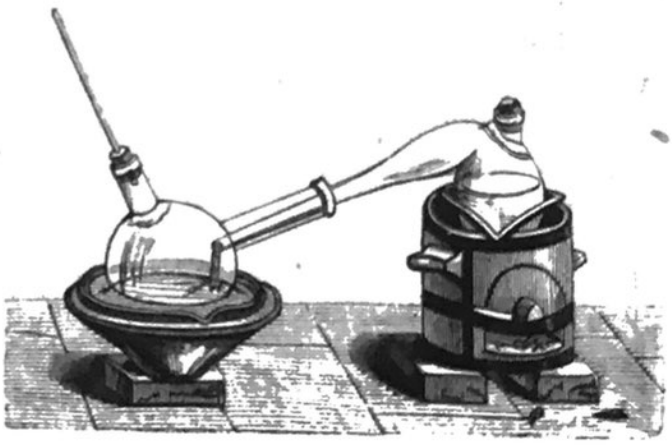


Fig. 29. — DISTILLAZIONE COLLA STORTA.

Distillazione dell'acqua. — L'epurazione delle acque è un'operazione spesso necessaria; noi abbiam parlato più addietro del rinsanicamento dei corsi d'acqua e del liquido destinato agli usi giornalieri; ma, per le indagini delicate della chimica è indispensabile condurre l'acqua al suo stato di purezza assoluta, stato al quale non si può giungere che colla *distillazione*. Nella *Fisica* abbiamo descritto il processo ordinario per mezzo del *lambicco;* ma le distillazioni in piccolo richieste dalle esperienze chimiche si fanno di solito nelle storte di vetro, di terra cotta o di porcellana (fig. 29). Si mette in una storta a lungo collo il liquido da distillarsi; un pallone di vetro serve di recipiente al liquido distillato; fra la storta e il pallone è interposto un largo tubo di vetro gonfio nella sua prima metà che porta il nome di *aggiunta* e serve di refrigerante; i vapori vi si condensano in gran parte. Quando i liquidi da distillare sono molto volatili, si fa uso dell'apparecchio seguente che permette di operare una condensazione più rapida e più completa dei vapori (fig. 30). Il collo del pallone o della storta *A*, che contiene il liquido da distillare, si adatta a un lungo tubo *B* che fa l'ufficio del serpentino del lambicco, la cui estremità penetra in una bottiglia di vetro *C* che serve di recipiente. Il tubo che serve alla condensazione, detto *condensatore di Liebig*, è inviluppato in un manicotto di vetro o di latta, chiuso alle estremità da due tappi. In questo manicotto si fa giungere incessantemente l'acqua fredda di un serbatojo superiore *D* per mezzo di un tubo a imbuto inseritovi; quest'acqua, dopo aver servito a condensare il vapore, esce da un tubo ricurvo *E*, posto alla parte più alta del manicotto.

Quando la storta è esposta all'azione immediata del fuoco, la distillazione si dice a *fuoco nudo;* qualche volta si distilla a *bagnomaria*, cioè immergendo la storta in un bagno di acqua bollente; qualche volta altresì col *bagno di sabbia*, ponendola in una caldaja di lamiera posta sopra un fornello e piena di gres polverizzato.

La necessità di avere acqua potabile in mare durante le lunghe traversate ha in ogni tempo preoccupato i marinai. Quando si chiude in botti l'acqua imbarcata al momento della partenza, la sostanza del legno reagisce sui solfati in dissoluzione nell'acqua, il che le imparte un odore ed un sapore di uova fracide; inoltre si sviluppano in gran copia degli animali infusorii. Sulle navi dello Stato la si conservava un tempo in casse di ferro; ma quando le bonacce trattenevano i bastimenti lontani da terra lungo tempo, la provvigione d'acqua veniva a mancare, perchè non si possedeva mezzo alcuno per procacciarsene, e tutti hanno letto qualche racconto delle atroci sofferenze che dovettero durare i marinai nelle lunghe ore d'una calma mortale (fig. 28 a pag. 65). Più volte, sotto l'ardente sole dei tropici, si era tentata la distillazione dell'acqua marina, ma indarno: il liquido ottenuto conteneva acido cloridrico risultante dalla decomposizione del cloruro di magnesio che si deponeva sulle pareti della cucurbita in causa della diminuzione dell'acqua; quelle pareti, fortemente riscaldate, producevano la decomposizione di questo sale a contatto del vapor acqueo che, scomponendosi esso pure, cedeva il suo ossigeno al magnesio e il suo idrogeno al cloro; l'ossido di magnesio restava attaccato alle pareti; l'acido cloridrico, trascinato dal vapor acqueo, si combinava con quest'ultimo e lo rendeva improprio ad ogni uso.

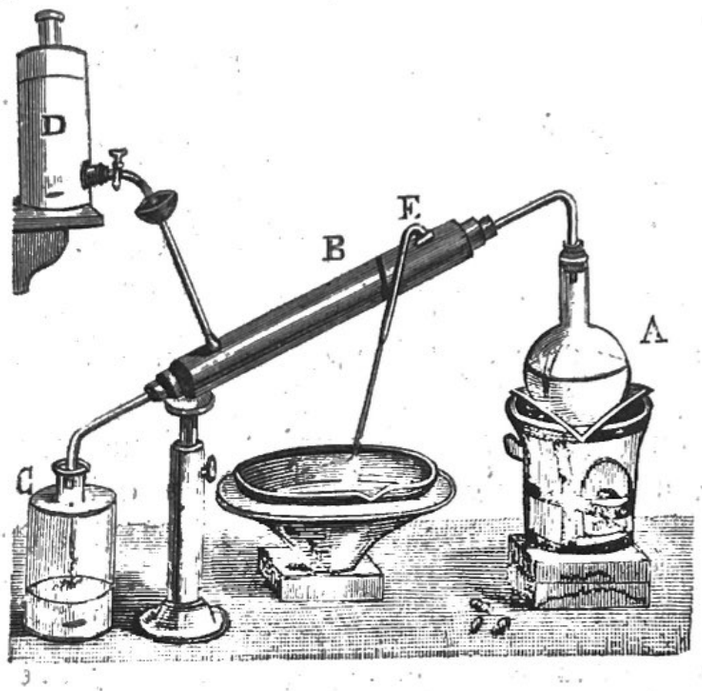


Fig. 30. — Distillazione dei liquidi volatili.

Il capitano Freycinet, nel suo viaggio intorno al globo, fu il primo che per ottenere buona acqua, facesse uso dell'apparecchio costrutto dietro suo ordine, sotto gli occhi del chimico Clément. Quest'apparecchio (fig. 31), si compone d'una caldaja *C* e d'un refrigerante *B*, in cui è collocato un serpentino *L*, ove circola il vapore condotto dal tubo *P*. L'acqua marina, prima di giungere nella caldaja, passa nella cassa *A* funzionante da filtro; la filtrazione si opera per mezzo di tele metalliche *MM;* l'acqua chiarificata è diretta dal tubo *N* nel tubo *H*, che sbocca in fondo al refrigerante. In questo l'acqua comincia già a intiepidirsi, indi è condotta per il tubo *K* in un serbatojo *I*, posto sotto il cenerajo, dove la sua temperatura aumenta ancora. Di là monta nella caldaja pel sifone *T* che si adesca spontaneamente, essendo la sua curvatura ad un livello più basso dell'acqua del refrigerante. Il sifone discende nel centro d'un tramezzo a spirale fissato in fondo alla caldaja. Ogni qual tratto questa vien purgata dall'acqua soprasatura di sale

per mezzo di un tubo *S*. L'acqua dolce, condensata nel serpentino, esce dal robinetto *V*. Lasciando quest'acqua in contatto dell'aria per parecchi giorni, essa diventa uguale all'acqua di corrente.

Numerosi perfezionamenti vennero recati agli apparecchi distillatorii per la marina; quello di Rocher, adottato da un gran numero di armatori, non è altro che una cucina da bastimento, fatta di rame stagnato, in cui il calore è utilizzato per la cottura degli alimenti e l'evaporazione dell'acqua: la cassa principale di questa cucina, alimentata con acqua di mare, funziona da bagnomaria per scaldare gli scompartimenti dove ha luogo la cottura delle vivande, ed i vapori che essa fornisce alla temperatura di 108° si inalzano in un capitello, il cui collo comunica con un condensatore sottomarino (figura 32). Questo è un serpentino ordinario *S* con refrigerante chiuso *R*, stabilito sotto il ponte della nave e sotto la linea d'emersione. Due tubi metallici sono collocati orizzontalmente, uno alla parte superiore *A*, l'altro alla parte inferiore *B* del refrigerante, e ambidue traversano il guscio *M* della nave. Quando l'acqua del refrigerante si è scaldata per la condensazione del vapore che circola nel serpentino, le parti più elevate in temperatura montano alla parte superiore ed escono dal tubo *A* per scolare in mare, mentre una quantità proporzionale di acqua marina fredda entra dal tubo *B;* da ciò nasce una circolazione che mantiene, per tutta la durata della distillazione, l'acqua del refrigerante ad una temperatura abbastanza bassa per la condensazione, senza che vi sia bisogno di nessuna sorveglianza. L'acqua distillata cola in un serbatojo *C*, situato nelle parti inferiori dellla nave.

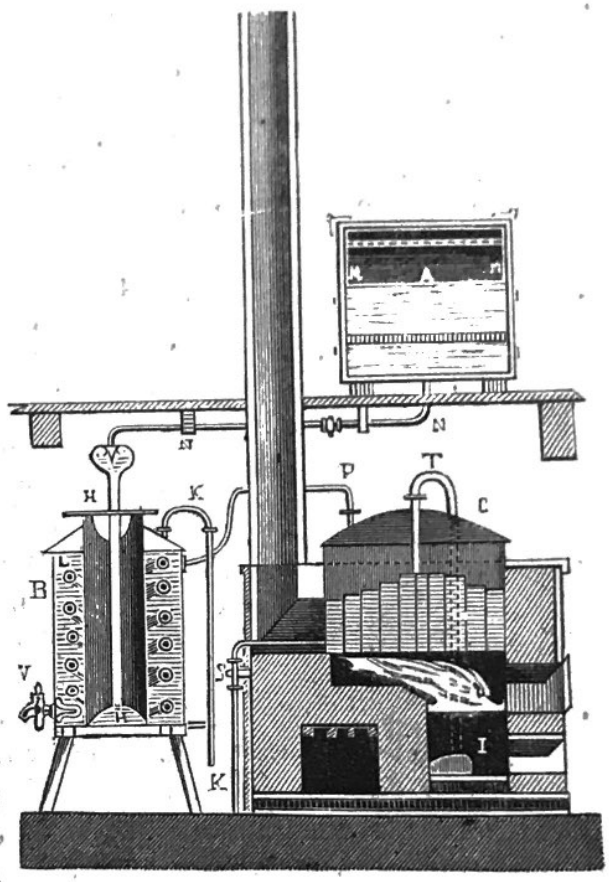


Fig. 31. — Apparecchio Clément per distillare l'acqua di mare.

Acque minerali. — È solo da jeri che lo studio delle acque minerali è entrato in una via veramente scientifica. Le stesse acque minerali hanno subito molte vicissitudini. Bisogna risalire a secoli assai lontani per trovare qualche traccia del favore che godono in oggi. I vestigi imponenti che incontriamo tutti i giorni delle vaste stazioni create dai Romani non ci illuminano sull'argomento. L'uso che ne facevano era igienico o semplicemente terapeutico? Essi avevano bensì scoperto le principali qualità delle acque naturali, ma queste nozioni, per quanto sufficentemente esatte, erano fondate sopra effetti osservati, e non sulla conoscenza dei principii costitutivi delle acque. D'altra parte, accanto a queste sane nozioni si trovano nei loro scritti asserzioni esagerate, idee pazze e ridicole, che attestano quanto potere avesse

il meraviglioso sul loro spirito. Così Plinio racconta con tutta serietà, che nella Beozia, vicino al fiume Orcomeno, vi sono due sorgenti, di cui l'una ha la proprietà di fortificare la memoria e l'altra di farla perdere: che in Cilicia vi è una sorgente che risveglia l'intelletto, e che un'altra, nell'isola di Cos, instupidisce; ed infine che a Cizica vi è la fontana di Cupido, le cui acque guariscono dall'amore chi le beve. Per tutto il medio evo si credette fermamente all'esistenza dell'*acqua di gioventù* che ringiovaniva i vecchi. In fatti, la barbarie e gli sconvolgimenti incessanti di quell'epoca avevano fatto perdere fin anco la memoria degli stabilimenti romani e del loro scopo serio. Quando l'ordine politico rese qualche riposo alla società, un certo numero di sorgenti minerali potè essere usufruito dagli abitanti delle vicinanze. Sotto la Ristorazione divennero di moda alcune sorgenti termali, le quali sin quasi ai nostri giorni non furono frequentate che da ospiti brillanti e privilegiati, che ne facevano sopratutto un piacevole luogo di convegno estivo, oppure da un umile e ristretto vicinato (fig. 35 a pag. 81). Solo da pochi anni a questa parte le acque minerali sono entrate nelle abitudini comuni e messe alla portata di tutti.

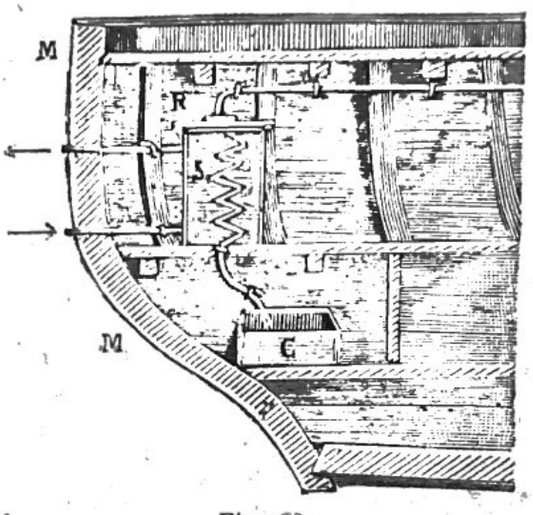


Fig. 32.
APPARECCHIO DISTILLATORIO ROCHER.

È facile determinare l'ufficio attuale delle acque minerali ed accertare la loro utilità in quasi tutte le malattie croniche. Ma queste acque hanno poi virtù curative determinate applicabili ai diversi stati morbosi? La cosa è vera fino a un certo punto. Tutti gli studi terapeutici delle acque minerali conducono forzatamente alla proposizione seguente: le acque minerali guariscono raramente, ma ajutano spesso a guarire. Esse agiscono indirettamente sui fenomeni morbosi che determinano i caratteri nosologici delle malattie, e direttamente sull'insieme dell'organismo, favorendo gli sforzi salutari con cui questo si studia di ottenere la risoluzione del male, o di combattere e distruggere gli ostacoli che rinchiude in sè per ottenere questo risultato. Esse costituiscono una cura generale, stimolante o riparatrice, oppure una cura speciale ai vari stati morbosi. La prima si oppone alla debolezza o all'insufficienza dell'organismo, la seconda alle condizioni costituzionali o diatesiche. Esse devono dunque essere studiate da due punti di vista: 1.° cura termale considerata nel suo insieme (stimolante e riparatrice) o *idroterapia;* 2.° serie di cure speciali che traggono il loro carattere dalla costituzione particolare delle acque minerali. Vi sono delle malattie per le quali ci vogliono acque minerali variate, altre cui bisognano acque minerali speciali. Nel primo caso si ricorre alle proprietà generali delle acque minerali; nel secondo alle specialità delle acque. Questa distinzione, spesso trascurata, è necessaria per comprendere l'azione delle acque ed il modo di usarne.

Non esamineremo qui il valore terapeutico delle diverse acque minerali, ma ci starem paghi a dare, sulle orme del dottor Costantino James, un quadro

dove sono classificate le acque minerali secondo il loro elemento chimico predominante:

GENERE	SPECIE	TERMALITÀ	GIACIMENTI PRINCIPALI	ESEMPI
Carbonate.				
A base di soda	.....	Termali	Masso centrale	Vichy. Saint-Alban. Chateauneuf.
		Fredde	Masso centrale	Vals. Pontgibault. Soulzbach.
A base terrosa	Non ferruginose e ferruginose.	Fredde	Pianure del Nord e del Sud; masso del N.-E. e del N.-O.	Chateldon. Saint-Pardons. Orezza (Corsica). Foncaude.
Solforate e solfatate.				
A base di soda	Solforate o solforose	Termali ...	Pirenei, Alpi, Corsica	Barèges. Cauterets.
	Solfatate, solforose e degenerate	Termali	Pirenei, Alpi, Corsica	Saint-Gervais (Savoja).
		Fredde	Pirenei, Alpi, pianure del Mezzodì	Miers. Préchac.
A base di calce	Solfatate semplici	Termali	Pirenei, Alpi, pianure del Mezzodì	Bagnères-de-Bigorre. Sainte-Marie.
		Fredde	Le due regioni di pianure. .	Propiac. Bio (Lot).
	Solfatate e solforate	Termali	Pirenei, pianure del Mezzodì	Cambo. Castéra-Ver-Juzam.
		Fredde	Pianure del Nord	Enghien.
A base di magnesia	Solfatate	Termali	Rare in Francia	Saint-Amand. Louesch (Svizzera).
		Fredde	Rare in Francia	Sedlitz. Pullna (Boemia).
A base di ferro	Solfatate	Fredde	Rare in Francia	Cransac. Passy.
Clorurate.				
A base di soda	Semplici	Termali	Vosgi	Forbach. Soultz-les-Bains.
		Fredde	Giura e Alta Saona	Balaruc. Availle.
	Jodurate	Termali	Alpi	Tercis. Joutre.
		Fredde	Pirenei	Acqua marina.

Biossido di idrogeno o acqua ossigenata (HO^2 o H^2O^4). — Fu studiando l'azione degli acidi sul biossido di bario che Thenard (1) scoprì nel 1818 l'*acqua ossigenata* o *biossido d'idrogeno.* Dal punto di vista scientifico è una delle

(1) Thenard (Luigi Giacomo), celebre chimico (1777-1857). Figlio d'un semplice coltivatore, divenne allievo di Vauquelin e di Fourcroy, professore alla scuola politecnica, membro dell'Istituto. Fu con Cuvier il promotore più attivo e intelligente delle principali instituzioni scientifiche della Francia. Si è specialmente illustrato applicando la scienza all'industria. Ha quasi sempre lavorato con Gay-Lussac ed ha scoperto da solo il bell'azzurro che porta il suo nome. Venuto povero a Parigi, lasciò al figlio un patrimonio gloriosamente acquistato col lavoro, e il titolo di barone conferitogli da Luigi XVIII. Fondò la « Società di soccorso degli amici delle scienze, » a cui legò 20 000 franchi. Il suo villaggio natale La Louptière (Aube) porta oggi per autorizzazione amministrativa il nome di La Louptière-Thenard.

scoperte che presentano la maggiore importanza e il massimo interesse. Le difficoltà che si provano ancora quando si tratta di ottenere l'acqua pura ossigenata, sono una prova della straordinaria valentia ch'è abbisognata per arrivare ad un risultato che per la prima volta ha permesso di accertare il fenomeno detto *forza catalitica*, *azione di presenza* o *effetto di contatto* (1).

La preparazione di questo corpo, quando si vuol ottenerlo puro, è, ripetiamo, una delle operazioni chimiche più difficili, a cagione delle cure minuziose che esigono le diverse reazioni da operarsi. Si versano in un calice di vetro 200 centimetri cubi di *acqua distillata* e gr. 60 di *acido cloridrico* concentrato e fumante; si pone il calice in un vaso per circondarlo di ghiaccio, indi vi si aggiungono lentamente, e sempre agitando con una bacchetta di vetro, gr. 10 di *biossido di bario*, previamente polverizzato e ridotto in poltiglia chiara aggiungendovi acqua a sufficenza. Si opera una prima reazione: $BaO^2+HCl=HO^2+BaCl$. Ma questa reazione non dà che poca *acqua ossigenata;* e bisogna ripeterla. Perciò si versa a goccia a goccia nel liquido dell'acido solforico che precipita la barite e rigenera l'acido cloridrico: $BaCl+SO^3,HO=HCl+BaO,SO^3$. Si filtra, e il liquido si trova nella prima condizione, contenendo però una certa quantità di biossido d'idrogeno formato dalla prima reazione. Si ricomincia dunque a trattare col biossido di bario, poi con acido solforico, finchè si siano fatti intervenire da 100 a 120 grammi di biossido di bario per 200 grammi di acqua distillata, ciò che esige da sette a otto operazioni analoghe. Si aggiungono allora 2 o 3 grammi di acido fosforico, quindi biossido di bario un po' più di quanto occorre per saturare questo nuovo acido; con questo mezzo si precipitano i corpi stranieri, principalmente gli ossidi che si trovavano nel biossido di bario, allo scopo di non determinare più tardi la decomposizione del biossido d'idrogeno. Si filtra nuovamente e si ha un miscuglio di acqua ordinaria, d'acqua ossigenata e di acido cloridrico. Per togliere quest'ultimo, si impiega il solfato d'argento, che produce del cloruro d'argento insolubile come il solfato di barite, e si sostituisce in tal modo l'acido solforico all'acido cloridrico (2).

$$Aq+HO^2+HCl+AgO,SO^3=Aq+HO^2+SO^3,HO+AgCl.$$

Tolto l'acido cloridrico, per separare l'acido solforico sostituitogli, si filtra il liquido per trattarlo con una quantità di barite minore di quella che sarebbe necessaria. La barite si versa in un mortajo di agata, e la si inaffia, ciò che produce un grande calore, comportandosi questa base come la calce che si spegne, ma con maggior energia; la si stritola energicamente, la si mette nel liquido a poco per volta tenendolo agitato, indi si compie la saturazione per

---

(1) Si dà questo nome alla causa ignota del fenomeno, chiamato da Berzelius *catalisi*, fenomeno che si produce quando un corpo colla sua sola presenza, e senza subire egli stesso cangiamenti, sembra mettere in giuoco certe affinità chimiche, distruggere o modificare certe combinazioni di corpi. La scienza moderna tende ad abbandonare questa ipotesi d'una causa misteriosa per sostituirvi l'attenta osservazione delle condizioni in cui i corpi si metamorfosano e si combinano. Così il fenomeno della fermentazione dello zucchero e della sua trasformazione in alcool e in acido carbonico sotto l'influenza del lievito di birra, è oggi spiegato, grazie ai lavori di Pasteur, per mezzo dell'azione di questo stesso lievito che è correlativa al suo sviluppo fisiologico.

(2) L'acqua impiegata come dissolvente è spesso rappresentata con *Aq*, dal suo nome latino *aqua*.

mezzo della soluzione detta *acqua di barite;* perchè la saturazione sia assoluta, fa mestieri che non rimanga traccia di acido solforico senza mettere la più piccola quantità di barite in eccesso. Si separa quest'ultimo solfato da questa base con una filtrazione, e si fa evaporare l'acqua ordinaria per concentrarla nel vuoto secco.

Si producono parimente piccole quantità di acqua ossigenata, decomponendo l'acqua per mezzo della pila, od anche per mezzo di tutte le ossidazioni lente in contatto dell'aria. Così, quando si agita una lamina di piombo amalgamato in una bottiglia contenente aria e alcuni centimetri cubi d'acqua acidulata con acido solforico, in capo ad un quarto d'ora, si trova che l'acqua contiene una quantità sensibile di acqua ossigenata. Parimente, se si lascia un po' di etere in una bottiglia con una piccola quantità d'acqua, l'etere diventa acido e vi è produzione di acqua ossigenata.

Questo composto è incoloro, inodoro, e, quando è misto con forti quantità di acqua possiede un sapore metallico che rammenta quello dell'emetico. Se non è mescolata con acqua, l'acqua ossigenata attacca e imbianca l'epidermide. Al suo massimo di concentrazione ha una consistenza siropposa, e la sua densità è di 1,452. Essa si solidifica a $-30°$; non si può conoscere il suo punto di ebollizione, perchè essendo assolutamente priva di acqua, si decompone istantaneamente alla minima elevazione di temperatura; alquanto diluita nell'acqua ordinaria non si decompone che a $+20°$; molto diluita nell'acqua essa arriva a $+50°$ senza decomporsi. Essa non si comporta nè come base nè come acido; in contatto colla carta di tornasole la scolora. È notevole per la sua instabilità, e offre questo di particolare che, messa in semplice contatto con un gran numero di corpi, anche alla temperatura ordinaria, per esempio coi metalli meno ossidabili polverizzati, come sarebbero l'oro, il platino, il palladio, l'argento, col carbone o lo stesso biossido di manganese ed alcuni altri ossidi, si decompone improvvisamente, qualche volta con esplosione, lascia sprigionare la metà del suo ossigeno e si trova ridotta allo stato di acqua ordinaria o protossido d'idrogeno, senza che il metallo posto in mezzo a quest'ossigeno nascente ne assorba la minima quantità. L'acqua ossigenata comunica altresì a certi composti l'instabilità che la caratterizza; così il biossido d'argento in polvere, projettato nell'acqua ossigenata, vi produce una viva effervescenza e si decompone, mentre l'acqua si decompone ugualmente da parte sua. Finalmente i corpi avidi di ossigeno, come l'arsenico, il selenio, il potassio, il sodio, il molibdeno, il tungsteno, i protossidi di bario, di stronzio, di calcio, di ferro e di stagno; il sottossido di rame idrato, il solfuro di piombo, il solfuro d'arsenico si appropriano immediatamente l'ossigeno perduto dal biossido d'idrogeno tornando protossido; è dunque un ossidante energico.

Thenard fece una brillante applicazione di questa decomposizione del biossido d'idrogeno producente un'ossidazione. Spesso le parti bianche dei vecchi quadri sono annerite dal tempo, il *carbonato di piombo* o *cerussa,* di cui è fatto il color bianco, si è convertito in *solfuro di piombo nero,* causa le emanazioni solforose. Se su queste parti annerite si passa leggermente un pennello intinto d'acqua ossigenata diluita in acqua bastante per non contenere più di otto volte il suo volume d'ossigeno, il *solfuro di piombo* diventa *sol-*

fato di piombo che è bianco, ed il colore primitivo ricompare. Uno dei più bei quadri di Raffaello fu in cotal guisa perfettamente restaurato da Thenard. Aggiungiamo che il cloro liquido o gasoso, i cloruri di calce e di soda, o meglio ancora una soluzione di acido ipocloroso sembrano agire in modo uguale all'acqua ossigenata e possono così sostituirla economicamente per pulire ed imbiancare gli intagli di legno ed i quadri non verniciati.

I reagenti destinati a riconoscere la presenza dell'acqua ossigenata devono essere sensibili. Alcune gocce di una dissoluzione a 0,01 di *acido cromico*, versate in un liquore contenente acqua ossigenata, prendono una colorazione turchina, dovuta alla formazione di *acido percromico;* una dissoluzione di *joduro di potassio*, addizionata di salda d'amido e d'un po' di *solfato di protossido di ferro,* colora egualmente in turchino un liquore contenente un milionesimo d'acqua ossigenata; una dissoluzione di *permanganato di potassa*, acidulata con acido solforico, nelle medesime circostanze, perde il suo colore.

CAPITOLO IV.

Carbonio e suoi composti ossigenati e idrogenati.

Carbonio (C. — *Equivalente in peso* $=6$; *in volume* $=1$). Il *carbonio* è, dopo l'idrogeno, il metalloide più universalmente diffuso e che ci si presenta sotto gli aspetti più svariati. I caratteri ch'esso presenta sotto ciascuno dei suoi stati sono così diversi, che fa mestieri studiare separatamente le sue diverse varietà. Tuttavia vi sono alcune proprietà essenziali che lo caratterizzano sempre. È un corpo solido, infusibile e fisso alle temperature ordinarie dei nostri fornelli: sotto l'influenza d'una pila di 500 elementi, Despretz potè, se non fonderlo come il vetro, almeno come una scoria, e volatilizzarlo parzialmente. È insolubile in tutti i liquidi, eccettuato il ferro in fusione. Questo liquido, raffreddandosi, lascia deporre il carbonio in pagliette grigio nerastre. Come carattere essenziale, aggiungiamo che si combina direttamente coll'ossigeno formando l'ossido di carbonio C^2O^2, se è in eccesso, e l'acido carbonico CO^2, se per converso è in eccesso l'ossigeno; col solfo nelle stesse condizioni forma il solfuro di carbonio, CS^2. Soltanto nell'arco voltaico d'una pila fortissima il carbonio si combina direttamente coll'idrogeno, formando l'*acetilene*, C^4H^2, benchè questi due corpi, combinati indirettamente, possano formare insieme un numero infinito di combinazioni. Si combina coll'azoto in presenza degli alcali. Perciò una corrente d'azoto, passando sui carboni impregnati di potassa, dà del cianogeno, che resta unito al potassio, e dell'ossido di carbonio che si svolge: $3C+Az+KO=KC^2Az+CO$. Combinato in piccola quantità col ferro, il carbonio forma l'acciajo e la ghisa.

Si ottiene il carbonio puro, non cristallizzato, calcinando al rosso vivo lo zucchero in un crogiuolo di porcellana.

Il carbonio si trova in natura in tre stati perfettamente distinti: 1.° allo stato di purezza e cristallizzato (*diamante*, *grafite* o *piombaggine*); 2.° allo

Fig. 33. — Thenard (Luigi Giacomo).

stato di carbone combustibile non cristallizzato (*antracite*, *carbon fossile*, *lignite*); allora non è mai puro, ma i corpi stranieri ai quali si trova unito sono semplicemente mescolati, non combinati con esso; 3.° allo stato di combinazione nei minerali, e finalmente in tutti i corpi organici senza eccezione.

Diamante. — Il diamante (1) è un corpo vitreo, generalmente incoloro, in cristalli più o meno perfetti appartenenti al sistema cubico, e offrenti un clivaggio o sfaldatura facile parallelamente alle facce d'un ottaedro regolare. Lo si classifica talvolta fra i corpi *emiedrici,* vale a dire fra quelli che assumono sopratutto le forme relative al tetraedro. Questi cristalli sono quasi sempre a faccia convessa e a spigoli curvi; quando il carattere è molto pronunciato il diamante offre quasi l'aspetto d'uno sferoide. Se ne trovano cristallizzati regolarmente in ottaedro e in dodecaedro romboidale regolari, raramente in cubo; e irregolarmente in ottaedri, semplici o modificati sui loro spigoli, riuniti a due a due e quasi sempre con facce di congiunzione molto allargate (*diamanti maclés*) o in cristalli a spigoli curvilinei (*sferoidi*) o infine in cristalli aggruppati, talvolta molto appiattiti (*diamanti aggruppati*). Certe varietà hanno una struttura fibrosa e non lamellare; queste son più dure delle altre e non si possono sfaldare nè tagliare e si chiamano *diamanti di natura.*

Il diamante è circa 3 volte e mezzo più pesante dell'acqua distillata; la sua densità varia tra 3,50 e 3,55. È il più duro di tutti i corpi; li riga tutti e non è solcato da alcuno, se non forse dal *diamante di boro* (boro cristallizzato). Sviluppa, collo sfregamento, elettricità vitrea. Inattaccabile dalla maggior parte dei corpi, può, riparato dal contatto dell'aria, sopportare le più alte temperature senza fondersi. È uno dei corpi che maggiormente rifrangono la luce, ed è a questo potere di rifrazione che deve in gran parte il suo splendore. La sua fosforescenza è tale che, esposto alcuni istanti alla luce del sole e portato quindi nell'oscurità, manda sprazzi luminosi per un tempo più o meno lungo. I diamanti, come dicemmo, sono generalmente incolori; tuttavia se ne trovano di variati colori, giallastri, affumicati, bruni, neri e talvolta opachi. Raramente se ne trovano con colori spiccati e ben vivi: tali sono i diamanti gialli, giallo verdastri, verdi, rossi o rosa. Ma, a meno che questi non siano d'una bellezza affatto eccezionale, è sempre la specie incolora e perfettamente limpida, vale a dire di *una bell'acqua,* quella che si preferisce. I lapidarii li chiamano *diamanti di rocca.*

Il diamante si trova nei depositi di alluvione e di trasporto. Questi depositi sono superficiali o coperti soltanto da alcuni strati di argilla di alluvione; essi si compongono di ciottoli arrotolati, liberi o riuniti in *puddinga,* mediante un cemento ferruginoso, detto al Brasile *cascalhaon* o *cascalho.* Ma è manifesto che il diamante non si è formato in quei depositi; laonde, per

---

(1) L'identità del diamante col carbonio ci è dimostrata dai quattro fatti seguenti:

1.° Quella quantità di acido carbonico che si ottiene bruciando un diamante, si ottiene pure bruciando un egual peso di carbone ben purificato.

2.° La limatura di ferro esposta a fuoco violento si converte in ottimo acciajo, sia che venga mista ad una certa quantità di carbone ben purificato, sia che venga mescolata alla stessa quantità di polvere di diamante.

3.° Se il prodotto della combustione del diamante si priva dell'ossigeno per mezzo del potassio, il residuo è puro carbonio.

4.° Il diamante collocato fra i poli di un forte elettro-motore si rammollisce, si gonfia, perde la sua trasparenza, diventa nero, friabile e finalmente si trasforma in un carbone simile al coke. Il diamante è dunque al carbonio quello che il solfo cristallizzato è al solfo amorfo. (PROVENZALI, *Elementi di Fisico-chimica.*)

NOTA DEL TRAD.

farsi un'idea geologica di quel minerale, si doveva cercare una roccia che lo contenesse. Si è riconosciuta la sua presenza in un gres dell'India, gres che si stimò appartenere all'epoca carbonifera, e i cui avanzi rotolati hanno formato dei mucchi appiè delle montagne. A Borneo, si riconobbe il diamante in frantumi di serpentino, nei quali si trovano anche del platino e dell'oro, mentre in Siberia sembra che provenga dalle dolomie carbonifere. Da alcuni anni a questa parte, si estraggono diamanti anche nel Brasile, da un gres micaceo flessibile, detto *itacolumite,* come anche dai gres superiori, che passano a questo attraversando tutte le gradazioni. Ma l'*itacolumite* essendo una roccia d'origine arenacea e sedimentaria, nulla prova che il diamante sia nato in essa, attesochè può darsi benissimo che sia stato travolto, all'epoca della formazione del deposito degli elementi che la formano e che quindi siasi trovato incastrato, quando la roccia prese la sua consistenza attuale.

Tutte le cinque parti del mondo possiedono dei diamanti: ma la loro ricchezza, sotto questo rapporto, è molto diversa. In Europa ve n'è un giacimento nei monti Urali, conosciuto soltanto da una sessantina d'anni; nel 1821, Humbold, esaminando la sabbia aurifera di quella regione, fu colpito dalla analogia che passava fra quella sabbia e quelle che, al Brasile, contengono i diamanti; le ricerche che consigliò di fare furono coronate da un esito felice, sebbene sino ad ora il valore dei diamanti trovati non compensi le spese di lavatura. Si sono raccolti dei diamanti nei dintorni di Jekaterinenburg, di Bissak e di Kuschwinsk, nei governi di Perm e d'Orenburg (Russia Europea).

L'Asia racchiude le vene diamantifere le più anticamente conosciute. Si sono trovati dei diamanti in Siberia, nel 1823; ma l'estrazione di queste gemme è sopratutto produttiva sulla riva della Krichna e del Pennar, nell'antico regno di Golconda, nel centro del Deccan, e nelle adjacenze di Pannah, nell'Allahabad. Citeremo eziandio i regni di Visapour, del Bengala, del Pegù, le rive del Gange, ecc. Tutte queste vene diamantifere sono lontanissime da Golconda, che è soltanto il mercato principale dei diamanti dell' India, ed il luogo ove vengono tagliati. Queste miniere, dette di Golconda, conosciute sino dalla antichità più remota, coltivate verso la fine del secolo XVI, nel 1622 tenevano ancora occupati più di 30 000 operai. In America, si è parlato dell'esistenza di diamanti in taluni fiumi, sopratutto in quelli della Carolina del sud. Ma il Brasile è quello che attualmente fornisce la maggior parte dei diamanti sparsi nel commercio. Le sue miniere diamantifere furono scoperte nei primordi del secolo XVII. Esse trovansi in un territorio ricchissimo d'oro, i cui scavi avevano impedito di riconoscere che possedeva miniere di diamanti. I primi che si trovarono vennero considerati come cristalli di nessun valore, e il governatore di Villa-do-Principe se ne serviva come di gettoni da giuoco. L'ambasciatore di Olanda a Lisbona li fece esaminare dai lapidari del suo paese, che li riconobbero per bellissimi diamanti. Egli informò il governo portoghese della sua scoperta, e concluse al tempo stesso un trattato per il commercio di quelle pietre. L'enorme quantità di diamanti esportati nei primi anni, ne fece prontamente ribassare il prezzo in Europa al punto che per agevolarne lo smercio vennero spediti nell'India, che prima li aveva forniti esclusivamente. Al Brasile i diamanti si estraggono nei dintorni di Tejuco, nella

provincia di Minas-Geraes, sopra un territorio lungo 16 leghe, largo 8. La regione più ricca è quella che si estende dal villaggio d'Itambo sino a Sincora, sul fiume di Pornagrassu (Bahia). Il suo confluente, il fiume di Iquitinhonha è il più fertile in diamanti. Si trovano sparpagliati nei depositi e quasi sempre ravvolti in una crosta terrosa che vi aderisce con maggiore o minor forza, e impedisce di riconoscerli prima che siano lavati. Si procede perciò alla loro ricerca mediante una lavatura a grande acqua, atta a trascinar via le parti terrose; si levano via i ciottoli grossolani, poi si cerca nel residuo. Di quella ricerca sono incaricati i negri. All' epoca della siccità, si deviano le acque dai fiumi diamantiferi, e si raccoglie la melma, mista a sassolini, sino all'altezza di 2 o 3 metri. Giunta che sia la stagione delle piogge, si cominciano i lavori nei lavatoi (fig. 34). Questi contengono dei truogoli o *canoes* disposti l'uno accanto all'altro e in ciascuno dei quali passa un filo d'acqua destinato a portar via le parti terrose. Quando il *cascalhaon* è completamente spogliato dalla melma, si cerca, scernendo la sabbia a mano.

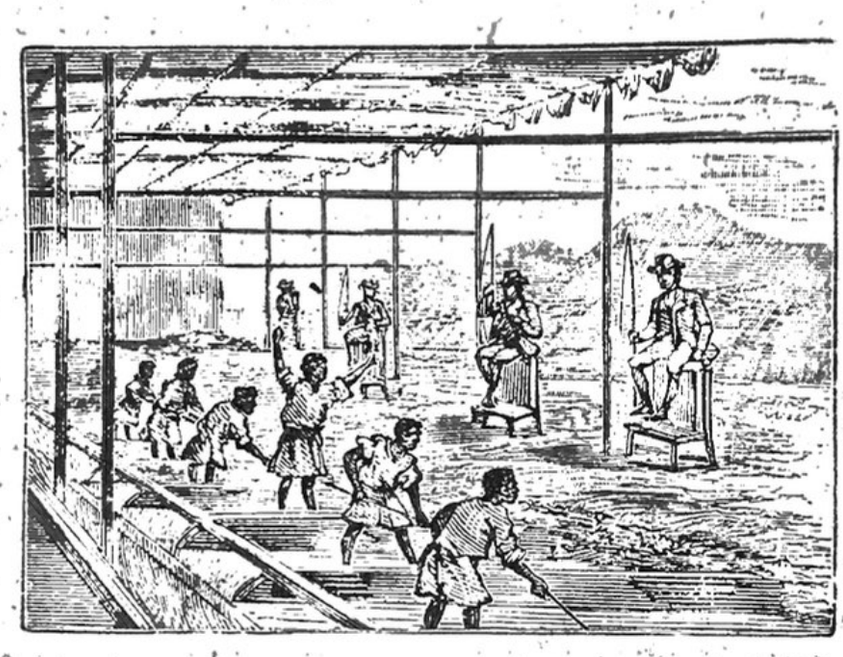


Fig. 34. — Lavatura del cascalhaon al Brasile.

Il negro che ha trovato un diamante si alza e batte le mani per avvertire uno dei custodi, che, collocati sopra sedili elevati, invigilano a tutti i loro movimenti. Questi prendono i diamanti trovati, e, alla fine della giornata, li consegnano al capo-ispettore che ne nota il peso sopra un registro. Ai negri sono accordati dei premii, secondo la grossezza dei diamanti che trovano, e, quando questi giungono ai 17 carati e $^1/_2$, lo schiavo che ne ha trovato uno è messo in libertà. Nondimeno il Brasile non fornisce annualmente più di 6 o 7 chilogrammi di diamanti; così che questa materia, anche allo stato greggio, è sempre molto cara. I diamanti suscettibili di essere tagliati valgono attualmente dai 70 agli 80 franchi il carato.

Nel commercio del diamante si usa da gran tempo una unità di peso chiamata *karat* o *carato,* che vale 4 grani o 205 milligrammi e $^1/_2$. La voce *karat* viene da *kuara,* nome della semente dell'*Eritrina corallodendron* del paese dei Shangalla, in Africa, paese dove si fa un gran commercio dell'oro. Siccome i semi secchi di quell'albero sono sempre presso a poco di un ugual peso, gli indigeni se ne servono da tempo immemorabile per pesare l'oro. Quelle fave sono state quindi trasportate nell'India, dove nei primi tempi furono adoperate per pesare i diamanti.

Un diamante tagliato di un carato vale circa 250 franchi. Si comprende come questo valga molto più che greggio; poichè, da una parte ha costato lavoro ed ha perduto del suo peso; dall'altra, si poterono scorgere molti

difetti per cagione dei quali si dovette rigettare gran numero di pietre. Per i diamanti di un peso notevole, *i prezzi crescono come i quadrati dei pesi.* I diamanti straordinari per la loro grossezza, la loro bellezza od il loro prezzo erano un tempo chiamati *parangoni.*

Fig. 35. — Sotto la Ristorazione, divennero di moda alcune sorgenti termali.

In Africa, sebbene l'antichità abbia indicato alcune miniere di diamanti nella parte settentrionale e che, infatti, se ne sieno trovate talune nella provincia d'Algeri, del resto senza alcuna importanza, i campi diamantiferi del Capo sono i soli rinomati. Quelli in escavazione sono situati sul confine della colonia del capo di Buona Speranza e degli Stati liberi del fiume Orange

(*Orange Vrij Staat,* repubblica Olandese), a circa 1200 chilometri dalla città del Capo, a 29 gradi di latitudine S. e 25 gradi di longitudine E., meridiano di Greenwich, e sono ad un'altezza di circa 600 piedi inglesi sopra il livello del mare. Si distinguono in due categorie: le miniere dei fiumi e i *dry diggings* (miniere asciutte). Nelle miniere dei fiumi, i diamanti si trovano sulle rive o nel letto stesso, in mezzo a pietre di una grande varietà, calcedonie, agate, olivine, granati rossi e verdi, aragoniti, ecc.; nelle miniere asciutte, giaciono fra gl'ilmeniti, fra i granati rossi, fra i graniti, i feldspati micacei decomposti, i tufi, gli schisti alluminosi che contengono piriti di ferro, ecc., ecc. Tutte le miniere asciutte sono situate in mezzo a vaste pianure incolte, sì piane e continue che l'occhio può spingersi in tutte le direzioni senza incontrare altro che una linea di orizzonte che, per la sua regolarità, stacca sul cielo assolutamente come l'orizzonte del mare; a mala pena, qua e là, si scorgono alcuni alberi isolati, che invariabilmente appartengono alla famiglia delle *mimose;* nè acqua, nè terra vegetale, nulla in una parola che possa far pensare che quelle regioni siano fatte per essere abitate dall'uomo. La terra vegetale, terra da mattoni, rossa e fina, senza pietre, ha una densità che varia dai sei ai dieci pollici circa — quest'ultima quantità in via eccezionale.

Le miniere asciutte sono in numero di quattro, situate in un raggio di circa cinque chilometri: *Bultfountain, Du Toit's Pan, Old de Beer's,* e di *Beer's New-Rush.* Quest'ultima è la più importante, tanto sotto il rapporto della ricchezza quanto della regolarità della sua forma e della sua costituzione. È un vasto bacino di 630 piedi inglesi su circa 900; che presenta press'a poco la forma di una pera e che termina all'O.-N.-O. con una angusta gola. Quel bacino è circondato da una cintura di schisto che sembra abbia subita l'azione del fuoco e le cui lamine, di grossezza assai diversa, ma regolarmente sovraposte, sono friabilissime, si decompongono all'aria in capo ad alcune settimane e si disaggregano con molta facilità. Quella cintura di schisto, talora grigio, tal altra, e più generalmente, di un bianco giallo chiazzato, scende verso il fondo con irregolare pendio e dà al bacino l'aspetto di un cratere di vulcano. Le terre che riempono il bacino, — sabbie grige e verdi, tufi, argille, terre ghiajose, terre dure come la pietra, di un turchino grigio pronunciatissimo come colore, — sono deposte a strati perfettamente distinti e paralleli, o almeno seguono tutte le ondulazioni le une delle altre, come lo si vede nei terreni trasportati dalle acque. In uno strato molto sottile, trovato a 7 metri di profondità, si è rinvenuto un guscio d'ostrica, un uovo di struzzo, un grano di collana di vetro turchino e delle ossa di antilope. Dunque non potrebbe negarsi la novità relativa di quei terreni, e nondimeno gli è nel loro spessore che stanno nascoste le pietre preziose. Si trovano dei diamanti quasi alla superficie del suolo e le ricerche furono fruttuose per i minatori a tutte le profondità, sino al fondo del bacino. I diamanti sono, la maggior parte, più o meno rotti; in generale, sono tanto più coloriti in giallo quanto più sono grossi. I più grossi che siensi raccolti pesavano 288, 166 e 144 carati. Nessuna miniera del mondo ha dato mai tal quantità di sì grossi diamanti. Il solo bacino di *New-Rush* ha fornito, in media, più di 3000 diamanti al giorno per più di otto mesi, e la maggior parte erano di grosse dimensioni.

Un fatto oltremodo curioso è stato additato. I diamanti più belli, dal lato della purezza della loro acqua, scoppiano spessissimo dopo alcuni giorni di contatto con l'aria. Il diamante di forma ottaedrica e con superficie liscia scoppia ordinariamente nel corso della prima settimana; per eccezione, lo scoppio succede talvolta anche in capo a tre mesi. Per impedire che si produca questo effetto, i minatori spalmano le pietre con uno strato di sego subito dopo averle scoperte. Quale è la causa di questo fenomeno? Senza dubbio ancora non si ponno fare in proposito che delle congetture; tuttavia c'è motivo di richiamare l'attenzione su questa specialità. Questo fenomeno così semplice spargerà forse un po' di luce sulla costituzione intima del diamante. Si è notato eziandio che l'abbondanza dei granati è un indizio frequente della ricchezza del punto scavato. È rarissimo trovare grossi diamanti laddove se ne trova una grande quantità di piccoli. Nelle adjacenze di una grossa roccia, o meglio al di sotto, si trova quasi sempre un grosso diamante. Gli strati che rasentano interiormente le pareti del bacino sono in generale ricchissimi di diamanti, mentre le pietre preziose sono sparse molto inegualmente nell'interno del deposito (1).

Quelle sabbie diamantifere hanno tenuto molto occupati i geologi. Stanislao Meunier, del Museo di Parigi, ha esaminato or non è molto alcune sabbie provenienti dalle famose miniere asciutte di *Du Toit's Pan*. Sottoposte alla cernita, le sabbie hanno fornito circa 80 varietà di grani fra i quali distinguonsi rocce e minerali propriamente detti. Come rocce, si possono citare delle serpentine variatissime, una roccia a base di granato e di smaragdite, una roccia vicina alla dibarite, una pegmatite, ecc. Fra i minerali, bisogna menzionare il diamante, il topazio, il granato, la smaragdite, la bronzite, il quarzo, l'ilmenite, la tremolite, l'asbesto, il calcite, l'opala, il diaspro rosso, l'agata, la pirite di ferro, la limonite, ecc. Meunier pensa, e con ragione, che quelle sabbie diamantifere non provengano, come lo si ripete, da una decomposizione di materiali vulcanici, ma bensì da un trasporto di materie sotterranee, effettuato dalle acque che scaturiscono zampillando dal seno della terra. Quelle sabbie, che il Meunier chiama *alluvioni verticali* sarebbero state dunque sospinte dalle profondità del globo alla superficie dalla forza delle acque sorgenti.

Non è da oggi che il diamante rappresenta al più alto grado l'appannaggio delle ricchezze e l'ideale del lusso; il suo uso, come pietra di ornamento, data dalla più remota antichità. Se non è ben certo che sia quello di cui parla Omero chiamandolo *adamante*, non è meno vero che quel minerale era stimato dai Greci e dai Romani al pari di quello che lo è il diamante ai nostri giorni. Plinio ci informa che lo si trovava in Etiopia; parla della sua cristallizzazione e soggiunge che riga le pietre preziose, vere o false; ma soggiunge che è incombustibile, che non può nemmeno essere scaldato, e Lucrezio afferma che non teme il colpo del martello. Gli antichi lo avevano anche dotato del potere di dissipare il timor panico, le insonnie, gli incantesimi, ed anche di mantenere la buona armonia nella famiglia. Dunque non c'è da

(1) Desdemaine-Hugon. *Mémoire à l'Académie des sciences* (1873). — De Parville, *Causeries scientifiques.*

stupirsi se nel medio evo vennero attribuite al diamante eziandio alcune proprietà meravigliose. Ecco quel che ne dice il chimico Bartolomeo, l'Inglese, nel suo libro *Della proprietà delle cose,* tradotto in francese nel 1372: « Questa pietra vale molto per colui che la porta, contro i suoi nemici e contro forsennatezza, e contro brutti sogni, e fantasime, e contro veleno, e contro i diavoli, ecc. » Ora quei diavoli, prendendo la figura dell'uomo, Bartolomeo spiega così naturalmente perchè le donne hanno sempre ricercato tanto il diamante e ne hanno formato il più splendido complemento della loro teletta.

Per molto tempo, non conoscendosi ancora l'arte di faccettare quelle pietre, si portavano quali uscivano dal seno della terra, e si annetteva un gran prezzo a quelle che erano naturalmente brillanti e di forma regolare; si chiamavano *diamanti greggi semplici* e *diamanti a punte naturali* quelli che offrivano una figura piramidale. Soltanto dal secolo XV datano le prime nozioni di tagliare i diamanti, e a torto ne è stata attribuita l'invenzione a Luigi di Berqueen; questo matematico Olandese non inventò, verso il 1465, epoca nella quale andò a Parigi, che la distribuzione geometrica delle faccette, favorevole al più bel l'effetto della rifrazione della luce. I lapidari francesi, chiamati *diamantai,* già tagliavano il diamante; gli archivi di Parigi menzionano, sino dall'anno 1402, una crocevia detta *La Courarie,* dove erano agglomerati i diamantai. Nel 1407, un abile operajo, chiamato Herman, consegnò i diamanti meglio faccettati che mai si fossero ancor visti. Nel 1465, una concorrenza si stabilì a Bruges, e, nel 1475, Berqueen, al quale Carlo il Temerario diede a tagliare i suoi due più grossi diamanti, fondò delle officine a Bruges, ad Anversa, ad Amsterdam. Allora l'industria pericola in Francia. Mazarino la protegge; fa tagliare a Parigi i dodici più grossi diamanti della corona, detti di poi i *dodici mazarini.* Allora a Parigi ci sono 75 diamantai; ma tutto ad un tratto quest'arte declina, e, nel 1775, non ce ne sono più che sette i quali muojono di fame. Sotto il ministero Calonne, si impiantano nel sobborgo Sant'Antonio ventisette mulini; poi Strabracq, che li dirige, sparisce completamente, e in Francia il taglio del diamante è ito. Due soli operai, Gallin e Lagroux, erano nondimeno rimasti, preferendo di subire la miseria piuttosto che andare a lavorare all'estero. Ai nostri giorni questa industria è esercitata sopratutto in Olanda; ma vengono spedite in Francia grandi quantità già tagliate in quel paese per essere perfezionate da quei lapidarii coll'armonica angolarità delle faccette dalla quale dipende il bel effetto, ed ora Parigi fa una seria concorrenza ai diecimila operai tagliatori che impiega l'Olanda. La superiorità dei francesi in questa difficile arte è provata dal sagrifizio che fanno i giojellieri col far ritagliare un diamante; infatti, la operazione diminuisce il peso, e nei piccoli diamanti di un solo carato, ogni molecola tolta per mezzo del ritaglio vale cinquanta volte più di quel che non varrebbe una molecola d'oro dello stesso peso.

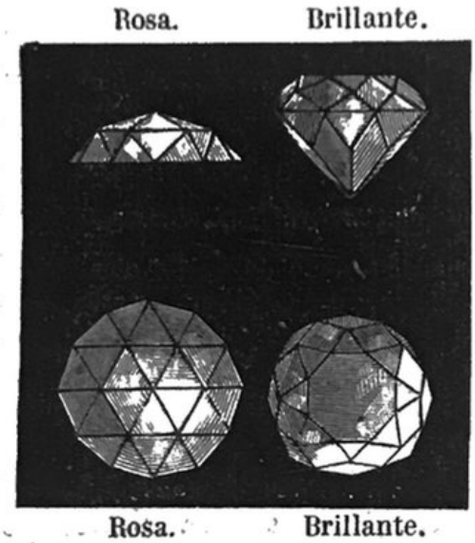


Fig. 36.
FORME DEL DIAMANTE TAGLIATO.

Per tagliare i diamanti, si incomincia con iscrostarli sfregandoli l'un contro

l'altro, il che si chiama *sgrezzare (égriser);* le particelle che se ne distaccano sono raccolte per formare la polvere, detta *polvere di diamante,* che serve poi a tagliare e pulire altre gemme. Nell'India, si taglia il diamante in guisa da conservargli tutto il suo volume; in Europa si sagrifica molto del volume per dare una bella forma alla pietra, e al tempo stesso per fare sparire i difetti noti sotto i nomi di *punti, ghiacciuoli, trine, dragonetti, ortaggi,* ecc. Le principali forme adottate per il taglio (fig. 36) sono il *brillante* e la *rosa.* Il brillante è molto grosso, lavorato a *tavola* nella sua parte superiore, e formato a *fondo* nella parte inferiore. La rosa è di una piccola grossezza, piana al di sotto e ricoperta di una quantità di faccette triangolari. Il brillante si

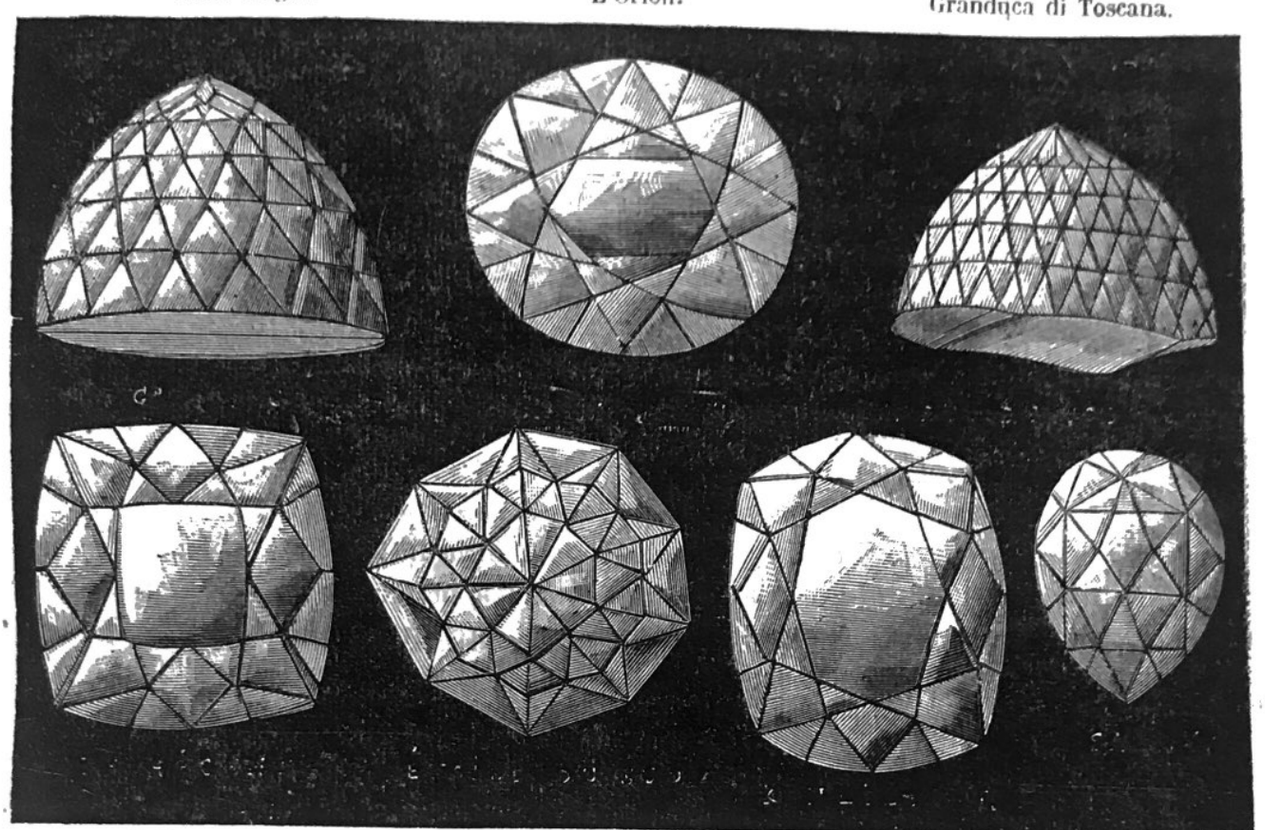


Fig. 37. — DIAMANTI CELEBRI.

monta a giorno, manda un grande splendore e riproduce tutti i colori dello spettro solare. La rosa si monta sopra una lamina metallica bianca e levigata, ha meno splendore del diamante, e non fa che riflettere la luce. Il suo valore è in ragione della sua convessità; ma ad ogni modo è sempre inferiore di molto a quello del brillante. Accade spesso che il brillante si fa con una tavola di diamante e un fondo di cristallo di rocca.

I diamanti difettosi, e riconosciuti tali da non poter essere tagliati, si vendono, sia per fare della polvere di diamante, sia per incidere o tagliare le pietre fine, sia per servire a formare gli scudetti in cui girano i perni degli orologi, sia infine per tagliare il vetro. Per questo ultimo uso, si preferiscono quelli che sono nettamente cristallizzati. Questi diamanti naturali hanno una grande superiorità su quelli tagliati ad arte; il che dipende, secondo Wollaston, dalle curvature degli spigoli che tagliano netto il vetro invece di scalfirlo.

Questi diamanti portano il nome di diamanti da *vetrai*. Pochissimi sono i diamanti tagliati il cui peso ecceda i 100 carati. I principali diamanti (fig. 37) sono:

1.° Il *Kohinur* (montagna di luce), preso dalle truppe inglesi all'epoca della occupazione di Lahore; il suo peso era di 186 carati $^1/_{16}$ prima del taglio; attualmente pesa 82 carati $^3/_4$. È stato ceduto alla corona d'Inghilterra dalla Compagnia delle Indie per 6 milioni. 2.° Quello del rajà di Mathan, a Borneo, che pesa 307 carati o 78 grammi. 3.° L'*Orloff*, detto *Luna delle montagne*, che è della grossezza di un uovo di piccione e che ornava un tempo uno degli occhi del famoso idolo di Sceringam, nel tempio di Brahma. Fu un granatiere francese della guarnigione di Pondichéry che, avendo disertato ed essendosi messo al servizio del Malabar, trovò modo di strappare quell'occhio prezioso e fuggire a Madras. Vendette il suo diamante per 50 000 franchi ad un capitano di nave; questi lo cedette per 300 000 ad un ebreo, che lo diede, per una somma maggiore, ad un mercante greco; finalmente questi lo vendette al conte Orloff, favorito della czarina Caterina di Russia, per la somma di 500 000 rubli (2 500 000 franchi) in contanti, più una rendita vitalizia di 5000 rubli (100 000 franchi). 4.° Il *Granduca di Toscana*, il primo diamante faccettato e levigato, appartenne al duca di Borgogna, Carlo il Temerario, che lo perdette alla battaglia di Morat; fu poi ritrovato e venduto a Enrico VIII d'Inghilterra, che ne fece dono a sua figlia, quando essa sposò il re di Spagna Filippo II. È leggermente tinto in giallo e di una bella forma; pesa 139 carati $^1/_2$. Il suo prezzo è valutato a 2 608 335 franchi. 5.° Il *Reggente* o *Pitt*, la cui storia è narrata nelle *Memorie di Saint-Simon*. Un impiegato alle miniere di Partéales, nel Mogol, chiamato Pitt, avendo trovato un diamante di una prodigiosa grossezza, riuscì a nasconderlo, introducendolo nelle viscere. Giunse in Europa, portando in tal guisa un prezioso tesoro. Fece vedere il suo diamante a parecchi principi di varie corti; tutti lo ammirarono; ma lo trovarono al tempo stesso superiore ai loro mezzi pecuniari. Filippo, reggente di Francia durante la minorità di Luigi XV, fu anch'egli spaventato dal prezzo, quando Law, al quale il proprietario lo aveva offerto, glielo fece vedere. Dopo grandi concessioni da parte del possessore, il duca reggente si determinò ad offrire 2 milioni di franchi e i ritagli che sarebbero derivati dalla faccettatura. Quel diamante diventò dunque proprietà della Francia. Esso sorpassa tutti i diamanti conosciuti, per la sua perfezione, la sua limpidezza e bellezza della forma. Il suo peso, allo stato greggio, era di 410 carati; ci vollero due anni di lavoro per tagliarlo a brillante, e al presente pesa 130 carati $^3/_4$. Nel 1848, fu portato negli inventari per 8 milioni. 6.° La *Stella del sud*, esposta nel 1855 da Halphen, giojelliere di Parigi. Fu trovato da una negra, nel luglio 1853, nelle miniere di Bogagem, uno dei distretti della provincia di Minas-Geraes. È il più grosso diamante che abbia dato il Brasile. Esso pesava, da greggio, 254 carati $^1/_4$. Il taglio, che è durato tre mesi, gli ha fatto perdere la metà del suo peso; esso pesa attualmente 124 carati $^1/_4$ e deve valere almeno 7 milioni. 7.° Il *Gran Mogol*, trovato nella miniera di Coloure, presso Golconda, verso il 1550, che pesava 793 carati prima d'essere tagliato, e che fu ridotto a 279 carati $^2/_{11}$: è stimato più di 11 milioni. 8.° Il *Diamante di Portogallo*, trovato anche

esso nelle miniere del Brasile, che ha la forma di un ottaedro e pesa 95 carati: non è stato tagliato. 9.° L'*Imperatrice Eugenia*, che pesa 51 carati. 10.° La *Stella polare*, che pesa 40 carati. 11.° Finalmente, il *Sancy*, del peso di 33 carati soltanto, e la cui storia è singolare. Esso brillava al casco di Carlo il Temerario e fu perduto da lui alla disfatta di Grandson, nel 1476. Trovato da uno Svizzero, fu venduto per uno scudo ad un curato, che lo rivendette per 2 fiorini, poi sparisce; lo si ritrova nelle mani del duca di Firenze, poi, nel 1589, in quelle di don Antonio, re titolare del Portogallo, priore di Crato, che, ricoveratosi in Francia, lo dà in pegno a Nicola Harlay di Sancy, tesoriere generale di Francia, per 100 000 lire tornesi. Enrico III se lo fece prestare, perchè servisse di pegno agli Svizzeri, di cui voleva levare un esercito per combattere la Lega; ma, Sancy, avendo lasciato quel diamante a Parigi, mandò un suo domestico di fiducia a prenderlo, raccomandandogli di stare bene in guardia, affinchè nel ritorno non gli fosse rubato da qualcuno dei briganti che infestavano le strade. Quello che Sancy aveva temuto accadde; il suo domestico fu svaligiato e assassinato (fig. 38 a pag. 89). Non lo vedendo ricomparire, dubitò del caso, e, dopo le maggiori ricerche, avendo scoperto che un uomo, qual egli lo descriveva, era stato trovato assassinato nella foresta di Dôle e che i contadini lo avevano sotterrato, si trasportò tosto sul luogo e fece dissotterrare il cadavere. Dopo di averlo riconosciuto per quello del suo domestico, lo fece aprire e ritrovò il diamante nelle viscere del suo fedel servo. Più tardi, il barone di Sancy, ambasciatore di Francia, ne dispose in favore di Giacomo II, re d'Inghilterra, ricoveratosi a Saint-Germain, il quale lo vendette a Luigi XIV per 625 000 lire. Rubato nel 1792, poi acquistato dalla Russia nel 1815, al prezzo di 500 000 rubli, al presente trovasi, a quanto pare, nelle mani della principessa Demidoff.

Non è inopportuno conoscere le idee che Bernardo di Palissy ha emesso a proposito dei diamanti. Nel suo *Trattato delle pietre*, egli dice: « Il diamante non è altro che un'acqua, come il cristallo; ma esso è congelato da qualche rara specie di sale, puro e netto, il quale è talmente indurito nella sua congelazione che è più duro di qualsiasi altra pietra, e qui bisogna notare che la sua eccellente bellezza proviene in parte dalla sua durezza, e la pulitura è tanto più bella quanto più la pietra è dura. »

Verso la fine del secolo XVII, Cosimo III, granduca di Toscana, aveva favorito gli esperimenti di Averami e di Targioni sulla combustibilità del diamante; si vide quella pietra, abbruciata al foco di uno specchio ustorio, consumarsi e sparire senza lasciare alcun residuo. Uno dei successori di Cosimo, Francesco Stefano di Lorena, diventato dopo granduca di Toscana, e finalmente imperatore sotto il nome di Francesco I, ripetè a Vienna quell'esperimento, nel 1751. Quindici anni dopo, Macquer (1), Rouelle (2), Lavoisier,

---

(1) Macquer (Pietro Giuseppe), chimico francese (1718-1784), professore di farmacia a Parigi, membro dell'Accademia delle scienze, direttore della manifattura reale delle porcellane di Sèvres. Fu lui che, per il primo, mostrò che il diamante perde maggior quantità di peso quando lo si calcina nel vuoto, e che, all'opposto, si volatilizza, quando lo si calcina al contatto dell'aria. Fu il principio degli esperimenti che condussero a scoprire l'identità del carbonio col diamante. Macquer ha fatto in chimica molte scoperte.

(2) Rouelle (Guglielmo Francesco), chimico (1703-1770), dapprima farmacista, poi dimostratore del corso di chimica di Bourdelin al Giardino del re, socio aggiunto dell'Accademia delle scienze, è uno di quelli

Darcet e Cadet constatarono che il diamante brucia ogniqualvolta è fortemente scaldato a contatto dell'aria, mentre invece se è al riparo da quel contatto, il calore anche più intenso non produce su esso alcun effetto. Lavoisier verificò eziandio che il diamante che si abbrucia, dà, come il carbone di legna, del gas acido carbonico. Ne concluse che il diamante altro non è che carbonio, risultato confermato dagli esperimenti di Davy e di Dumas. Petdzoldt, avendo osservato nel diamante dei corpi estranei che prese per tessuti vegetali silicificati, credette potergli attribuire una origine organica; questa opinione è stata confutata da Vœhler. Nel 1781, Fourcroy ha dimostrato che il diamante, scaldato in una coppella, al fuoco di muffola, si ricopre di un intonaco nerastro che gli permette di lasciare una traccia sulla carta. Questo fatto sembrava dimostrasse che ad una temperatura elevata il diamante si trasforma in carbone. D'onde alla idea della trasformazione inversa, la transizione era naturale. Si può egli trasformare il carbone in diamante? Questo quesito sembra essere stato risolto in massima da Despretz: l'abile fisico è riuscito, per mezzo della elettricità, a volatilizzare il carbone, i cui vapori concentrati, hanno fornito cristalli microscopici, a dire il vero, ma che presentano tutti i caratteri del vero diamante. Chi può affermare che un giorno o l'altro non si trovi il modo di fare dei cristalli di maggior dimensione?

Nel crogiuolo d'un laboratorio si ottiene facilmente dell'allumina cristallizzata; perchè, con un mezzo analogo, non si dovrebbe poter ottenere del carbonio cristallizzato? Il carbonio, è vero, è un corpo semplice, e non si sa che abbia alcun dissolvente, nè per mezzo del fuoco, nè per via umida. La cristallizzazione è dunque un problema complicato, ma la cui difficoltà non ispaventa i cercatori.

Già, il 3 novembre 1828, G. N. Gannal, riferisce Figuier, comunicava all'Accademia delle scienze il risultato delle sue ricerche sulla produzione del diamante per mezzo del solfuro di carbonio e del fosforo, Vauquelin e Chevreul furono nominati commissari; ma nessun rapporto fu fatto su questo studio, il cui manoscritto stesso non è rimasto negli archivi dell'Accademia. Nondimeno, diverse raccolte parlarono allora dello scritto di Gannal. I figli di quello scienziato hanno ritrovato, ultimamente, le brutte copie del manoscritto scomparso, nonchè una prova di quel lavoro, che è stata depositata all'Accademia delle scienze, e fu pubblicata testualmente nel 1878.

---

che meglio riuscirono a popolarizzare la chimica in Francia. Grimm ha narrato molti aneddoti sul conto di Rouelle, che andava all'anfiteatro vestito di velluto, in parrucca incipriata e cappellino sotto il braccio. Posatissimo al principio della lezione, a poco a poco si riscaldava, posava il cappello sopra un lambicco, si toglieva la parrucca, si scioglieva la cravatta; finalmente, continuando a parlare, si sbottonava l'abito ed il panciotto, e se li levava l'uno dopo l'altro. Nelle sue manipolazioni, Rouelle era per il solito assistito da suo nipote. Ma l'ajutante non gli stava sempre sotto mano. Rouelle lo chiamava urlando a squarciagola: « Nipote! eterno nipote! » e l'eterno nipote non venendo, se ne andava egli stesso nella retrostanza del suo laboratorio, a cercare gli oggetti di cui aveva bisogno. Il che non gli impediva di continuare la sua lezione, come se fosse stato alla presenza de' suoi uditori. Al suo ritorno aveva, per il solito, finito la dimostrazione incominciata, ed esclamava: « Sì, signori, questo è quanto avevo a dirvi! » Allora lo pregavano di ricominciare, il che faceva con la miglior grazia del mondo, credendo soltanto di essere stato mal compreso. Nella sua petulanza, descriveva spesso metodi, il cui segreto avrebbe voluto nascondere a' suoi scolari, ma che gli sfuggivano a sua insaputa nel fuoco della improvvisazione, poi soggiungeva: « Questo è uno de' miei segreti che non dico a nessuno! » ed era appunto quello che aveva testè svelato a tutti.

Gannal otteneva il diamante, vale a dire il carbonio puro cristallizzato, trattando il solfuro di carbonio col fosforo. Preparava dapprima il solfuro di carbonio, come lo si ottiene attualmente in grande nella industria; poi lo metteva a contatto, a caldo, in un matraccio con del fosforo; prendeva a un

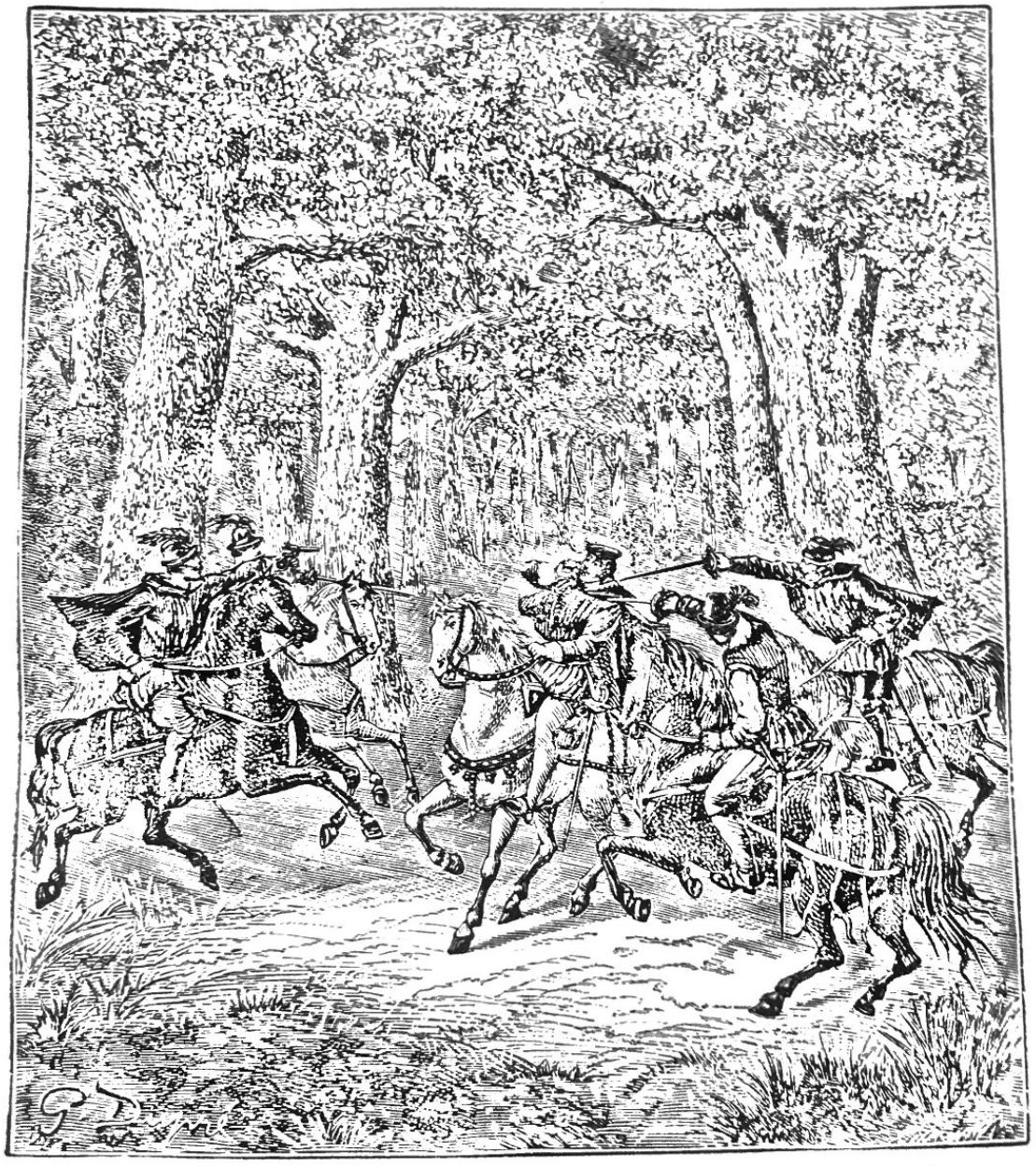


Fig. 38. — Il domestico fu svaligiato e assassinato.

dipresso quantità uguali delle due materie, ma un piccolo eccesso di fosforo accelera la decomposizione. Si osserva che, nel prodotto di quella reazione, esistono cristalli in gran quantità, i quali non possono essere che carbonio puro, vale a dire diamante, proveniente dalla decomposizione del solfuro di carbonio per mezzo del fosforo. Quindi si tratta di separare dal fosfuro di

solfo che s'è formato, come anche dal fosforo in eccesso, i punti cristallizzati. Gannal passa il tutto attraverso una pelle di camoscio. Si dispone la pelle di camoscio in una terrina mezzo piena d'acqua, e su di essa si versa il liquido del matraccio, dentro il quale si è trattato il solfuro di carbonio per mezzo del fosforo. Si riuniscono le estremità di questa pelle, e la si comprime in guisa da lasciare il fosfuro di solfo. Separato che sia il fosfuro liquido, si apre a poco a poco la pelle per lasciar sprigionare il vapore prodottosi, e si tuffa nell'acqua la porzione che è stata rasciugata per l'effetto della pressione. In tal guisa si evita l'infiammazione del fosforo rimasto libero. Per separare i cristalli, Gannal fece uso anche di un altro mezzo. Mise la pelle di camoscio sotto una campana, la cui aria fu rinnovata tutti i giorni per più d'un mese. Allora la pelle potè esser maneggiata all'aria libera. Quando fu rimessa nelle sue pieghe, fu lavata nell'acqua pura, poi fatta asciugare, e l'esame della sua superficie divenne facile. Il prodotto della reazione presentò molti cristalli, i quali, esposti ai raggi solari, riflettevano tutte le tinte dell'arcobaleno. Venti di quei cristalli erano abbastanza grossi per essere tolti via con la punta di un temperino; tre altri erano grossi come un grano di miglio. Quei tre grani furono accuratamente esaminati; essi rigavano l'acciajo, la loro tinta era pura, i fuochi che ne scaturivano erano dei più vivi. In una parola, erano diamanti. La loro cristallizzazione era quella del dodecaedro, uno solo aveva cinque lati dell'ottaedro. Uno dei diamanti fu bruciato, e non lasciò residuo alcuno. Un altro fu ridotto in polvere, che godeva di un potere rifrangente considerevole.

Gli esperimenti di Gannal non furono continuati; ma ai giorni nostri furono intrapresi in questo senso lavori più serii, e lo stesso Figuier nel suo *Année scientifique,* nel 1881, dava notizie dei risultati già ottenuti:

« Tutti sanno che il carbone resiste all'azione dei dissolventi liquidi più energici. G. B. Hannay, dotto chimico inglese di Glascow, ha cercato di operare quella dissoluzione in un gas. Ove si scaldi dell'idrogeno carbonato sotto una forte pressione, in presenza di taluni metalli, l'idrogeno si combina col metallo ed il carbonio è messo in libertà. Ove si faccia agire al calore rosso l'idrogeno carbonato sopra un composto stabile che contenga dell'azoto, e che si operi ad una pressione di più migliaja di atmosfere, il carbonio è separato dall'idrogeno carbonato, e allora si trasforma in diamante, chiaro e trasparente. La difficoltà consiste nel costruire un vaso ricevitore forte abbastanza per sopportare l'enorme pressione di più migliaja di atmosfere e la temperatura necessaria per arrivare al risultato voluto. G. B. Hannay ha fatto uso di tubi costruiti come le canne da fucile, con un nastro di ferro battuto, tubi che misuravano un mezzo pollice di diametro interno e quattro pollici di diametro esterno. Senonchè quei tubi, nove volte su dieci, scoppiano. Il carbonio ottenuto in quei diversi esperimenti, è duro quanto il diamante naturale; taglia tutte le specie di cristalli. Questi diamanti fittizi hanno cristalli a facce curve, di forma ottaedrica. Bruciano facilmente e senza lasciar residuo, ove si collochino sopra un sottil foglio di platino, al di sopra della fiamma del cannello. Dopo due giorni di immersione nell'acido fluoridrico, non hanno svelato traccia alcuna di dissoluzione, anche durante la ebollizione dell'acido. Ove si scaldi una scheggia di quei cristalli nel-

l'arco luminoso della pila voltaica, esso diventa nero, come accade al diamante naturale. Si è bruciato parimente questo diamante artificiale, servendosi del metodo in uso per le analisi organiche. Alcuni cristalli di quei diamanti, messi sopra un foglio di platino, sono stati scaldati da una corrente elettrica in una corrente d'ossigeno e bruciati da quella corrente. Il diamante impiegato pesava 14 milligrammi soltanto. Conteneva, secondo quell'analisi, 97,85 per 100 di carbonio.

« I mercanti di diamanti si sono ben poco turbati a quella scoperta, perchè il metodo è costoso e pericoloso; inoltre, la quantità di diamanti ottenuta è sì minima, che non vi si può ancora annettere che una importanza scientifica. Bisogna aggiungere che Hannay non fa conoscere la natura del composto azotato che adopera.

« Un altro chimico inglese, che da gran tempo si occupa della produzione artificiale del diamante, Giacomo Mactear, avrebbe, a quanto pare, pur egli raggiunto lo scopo sì ambito. Egli assicura non esservi gran difficoltà a ottenere il carbone cristallizzato, partendo da un composto carbonato qualunque e « modificando soltanto un metodo generale, basato sopra una gran legge fisica. » Il professore Maskeline, in una lettera indirizzata al *Times,* ha messo in dubbio la realtà del fatto asserito da Mactear. Dall'esame al quale l'eminente chimico sottomise i saggi mandatigli da Mactear, risulterebbe che quel preteso diamante non sarebbe che *silice cristallizzata.* Nondimeno il celebre Crookes inclina a credere alla realtà di quella scoperta. Egli ha esaminato le irradiazioni emesse dai prodotti di Mactear in un vuoto quasi perfetto, sotto l'influenza della scarica elettrica, e, senza concludere definitivamente sull' identità, dice: « Se non avessi conosciuto l'origine di quei saggi, non avrei esitato a considerarli come diamanti della specie particolare conosciuta sotto il nome di *boart,* che ci vengono dal Brasile. »

Grafite, piombaggine o miniera di piombo. — Il solo nome che spetterebbe veramente a questa sostanza sarebbe quello di *grafite,* che ricorda l'uso principale che se ne fa, la fabbricazione dei lapis (*grapho,* scrivo). Fu in grazia del suo colore, di un grigio di accajo brillante, e della sua proprietà di lasciare sulla carta, come il piombo, una traccia nera, perchè le laminette che la formano si disaggregano e vi aderiscono, che si prese impropriamente a chiamarla *piombaggine* o *miniera di piombo,* sebbene non contenga alcuna particella di piombo. Si trova questo minerale, che è del carbonio quasi puro, in masse lamellari, schistoidi, compatte o terrose, talvolta in cristalli che sono tavole esagonali, nei graniti, gneis, micaschisti, ecc.; in Inghilterra, a Borowdale; in Baviera, a Passau; in Boemia, a Schwarzbach; ai Pirenei, agli Stati Uniti, a Barreros, al Brasile. Ultimamente se ne sono scoperti preziosi giacimenti in Siberia, a Krasnoiarsk e a Marinski, a 400 chilometri da Irkutsk, e di lì viene attualmente la maggior parte della grafite adoperata in Europa. La sua densità è di 2,2. Essa è un buon conduttore del calore e dell'elettricità: non brucia nell'ossigeno che ad una temperatura elevatissima. La ghisa, saturata di carbone, solidificandosi lentamente, abbandona una certa quantità di grafite sotto forma di pagliette esagonali di un grigio nerastro; la *ghisa grigia* deve il suo colore a queste pagliette. Saint-Claire Deville ha riprodotto la *grafite cristallizzata* facendo passare una corrente di

vapore di *cloruro di carbonio* sopra della ghisa contenuta in una navicella di carbone, mantenuta al rosso in un tubo di porcellana; il ferro dà, col cloro, del *sesquicloruro di ferro* volatile; il carbonio si scioglie da prima nella ghisa, dalla quale si separa in cristalli, di mano in mano che il ferro si volatilizza allo stato di cloruro.

Si forma artificialmente della grafite ogni qualvolta si vuol produrre la luce elettrica nel vuoto, mediante una pila poderosa i cui poli sono matite di carbone proveniente dalle storte del gas illuminante; le estremità delle matite sono sempre trasformate in grafite. La grafite naturale è dunque stata formata probabilmente in circostanze geologiche la cui temperatura era elevatissima, così almeno pensa Barruel. Laonde la si trova nei terreni primitivi, vale a dire nelle rocce ignee o plutoniche, nel granito, nel gneis, negli schisti micacei ed argillosi, nel calcare saccaroide. La si trova eziandio nei terreni di transizione i più antichi, che hanno molta analogia coi terreni primitivi.

La incombustibilità quasi assoluta di questo minerale e la sua infusibilità lo rendono atto alla fabbricazione di eccellenti crogiuoli, mediante la mescolanza di 1 parte d'argilla refrattaria, con 3 o 4 parti di piombaggine. Questa è la mescolanza che serve alla fabbricazione dei crogiuoli d'Ips e di Passau, nei quali si può fondere l'acciajo od il rame, e nei quali si fa la lega di rame e d'oro delle monete. Ridotta in polvere fina e stemperata con un poco di olio, la si adopera per annerire gli oggetti di ferro, di lamiera o di ghisa, e per la inverniciatura dei pallini da caccia. Stemperata con materie grasse, dà una pasta utilizzata per diminuire l'attrito delle sale da carrozza, dei pernii, degli ingranaggi ed anche di taluni pezzi di orologeria. Abbiamo veduto che in galvanoplastica si prende della piombaggine per metallizzare le superfici e renderle conduttrici dell'elettricità o per impedire l'aderenza della forma col metallo deposto. Ma l'uso principale che si fa della piombaggine è la fabbricazione delle matite o lapis.

Sino alla fine del secolo scorso, per fare dei lapis si segava la piombaggine in piccoli parallelepipedi, che quindi si incrostavano in cilindri di legno; e la Francia pagava un enorme tributo all'Inghilterra ed alla Germania per questo genere di prodotti. Nel 1795, Conté (1) prese un brevetto per un metodo che aveva inventato e che gli permetteva di ottenere ottime matite con mescolanze acconce di piombaggine ridotta in polvere, e di argilla ben depurata. La piombaggine di rado è pura; per spogliarla dei corpi estranei la si macina sotto l'acqua, e la si lascia depositare per un certo tempo, poi si fa scolare l'acqua, la quale non tiene in sospensione che le parti più pure e più fini, che si lasciano depositare alla lor volta. Si macina di nuovo il deposito; poi lo si stempera nell'acqua, e si decanta nella guisa stessa, ripetendo questa operazione sinchè c'è della grafite da ritirare. Si prepara, da

(1) Conté (Giacomo Nicola), dotto industriale (1755–1805). Ancor fanciullo apprese da sè la pittura senza maestro, poi si dedicò allo studio delle scienze, sopratutto nelle loro applicazioni. Fu lui che diresse la scuola degli aerostieri, fondata a Meudon. Mandato in Egitto in qualità di comandante degli aerostieri, emerse per la sua attività, e creò fabbriche di ogni genere per l'esercito che mancava di tutto. Fu mercè gli incoraggiamenti di Monge che potè, nel tornare d' Egitto, fondare quell' industria delle matite, che prese tanto sviluppo. Sees, sua città natia, gli ha eretta una statua nel 1852.

un altro lato, dell'argilla con lo stesso mezzo per averla finissima e purgata intieramente dalle sabbie silicee e dalle piriti che spesso vi si trovano. Le due materie asciugate che siano sono mescolate in dosi variabili, secondo la specie di matite che si vuole ottenere. La mescolanza, acconciamente inumidita, si macina col macinello, o sotto macine, o fra cilindri; e quando è perfettamente operata la si comprime in lastre sotto un torchio idraulico; quelle lastre hanno la grossezza che devono avere le matite, si segano in bacchette, si fanno asciugare nel forno, poi si calcinano in crogiuoli lutati con cura; si scaldano tanto più quanto più dure si vogliono le matite, e, per queste, si scelgono quelle nelle quali la dose di argilla è più forte. La *miniera di piombo* preparata in tal guisa è introdotta in cilindri di legno di cedro composti di due parti, nell'una delle quali è praticata una scannellatura, mediante una macchina inventata anch'essa da Conté. Quando si è introdotto la bacchetta di piombaggine in quella scannellatura, si applica l'altra parte del cilindro di legno spalmata di colla forte. Queste matite non sono adoperate per disegnare le figure, perchè producono riflessi brillanti che sono nocivi agli effetti. Alcuni anni or sono, un certo Fichtemberg, di Parigi, ha preparato delle matite con una composizione di piombaggine, di sanguigna e di materia grassa, che lasciano sulla carta una traccia untuosa difficile a cancellarsi.

Antracite. — L'*antracite,* detta anche *carbone di pietra,* offre molte analogie col carbon fossile, e certamente passò molto tempo prima che si sapesse distinguerla da questo. Si presenta sempre molto mescolata, sopratutto a silice, ad allumina ed ossido di ferro, in masse compatte e irregolari, il cui colore è piuttosto nero che grigio; è spesso schistosa, le sue lamelle sono allora ordinariamente contorte; talvolta è terrosa. Quella disposizione schistosa nuoce molto al suo uso come combustibile; non si può servirsene che in grandi masse: l'assenza di bitume e la sua grande densità variando secondo il suo grado di purezza, da 1,6 a 2,1, rendono la sua accensione difficilissima; l'acqua frapposta fra le sue lamelle la fa crepitare fortemente e la riduce in frammenti di sì piccole dimensioni che il passaggio dell'aria non è più abbastanza libero e la combustione si arresta. Si adopera specialmente nelle fonderie, e quando si dispone di un tiraggio sufficiente: allora diventa un ottimo combustibile, perchè sprigiona una grandissima quantità di calore. Se ne trova sopratutto nel paese di Galles (in Inghilterra), in Pennsilvania nell'America del Nord, ed in Francia, nel Forez, nel Delfinato, nell'Angiò, nel Maine e in Savoja. Ecco alcune analisi di antracite fatte da Regnault:

CORPI COSTITUENTI	PENNSILVANIA	INGHILTERRA	MAYENNE	ISÈRE	MACOT	ROLDUC
Carbonio	90,45	92,56	91,98	89,77	71,49	91,45
Idrogeno	2,43	3,33	3,92	1,67	0,92	4,18
Ossigeno e azoto	2,45	2,53	3,16	3,99	1,12	2,12
Ceneri	4,67	1,58	0,94	4,57	26,47	2,25
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Quantità di coke per 100 punti di antracite rasciugate a 120°	84,83	89,72	89,96	89,05	88,09	89,05
Potere calorifico. Quella del carbonio essendo 7 170, e quella dell' idrogeno 34 742	7211	7672	7614	7048	5400	7930

Carbon fossile. — Il *carbon fossile* o *carbon di terra* è una delle più importanti sorgenti di ricchezza del nostro secolo. Esso è il punto di partenza di un gran numero di prodotti, gli uni di prima utilità, gli altri che servono al lusso il più delicato; dal laboratorio del profumiere all'officina del fabbro, dall'arte della tintura a quella dell'agricoltura, incontriamo dappertutto i prodotti del carbon fossile. Di fronte a questa moltiplicità di applicazioni, è permesso dire non esservi alcuno che non debba al carbone di terra, sia l'alimento del suo lavoro, sia l'alimento dei suoi godimenti.

L'origine del *carbon fossile*, la sua formazione naturale è qualcosa di grandioso. Quella formazione è dovuta al seppellimento d'intiere foreste, che dapprima hanno provato una modificazione simile a quella che avviene sotto i nostri occhi nelle *torbiere*, poi una modificazione più profonda nel corso dei secoli che sono passati dal giorno del seppellimento. Questo fenomeno si riconosce nei grandi ammassi di carbon fossile, dove troviamo alberi giganteschi trasformati in carbone di terra; queste sono testimonianze di una vita vegetale, la cui esistenza nel nostro globo risale a tempi che all'uomo è impossibile di considerare senza provare il sentimento dell'infinito! Aggiungiamo che quelle masse enormi di carbon fossile, racchiuse fra le viscere della terra, hanno richiesto il seppellimento di masse cento volte più considerevoli ancora di vegetali, il che non può essere accaduto che in conseguenza di sconvolgimenti generali del nostro pianeta.

Le prime applicazioni del carbon fossile furono il suo impiego come combustibile in generale, e nei lavori metallurgici in particolare; queste prime applicazioni risalgono ai tempi più antichi, e Teofrasto d'Efeso, che viveva 395 anni prima di Cristo, ci dice, che i fonditori e i fabbri della Grecia facevano un gran consumo di *carboni fossili* che venivano dalla Liguria e dall'Elide. I Romani, padroni dell'Inghilterra, trassero un gran partito dalle miniere di carbon fossile del nord di quell'isola. Ma le miniere di Newcastle non furono aperte regolarmente che nell'anno 1272. Finalmente, a Saint-Etienne, il carbon fossile era parimente adoperato nel secolo XIII. Nel 1520, la Facoltà di medicina di Parigi fu consultata dall'amministrazione a proposito dell'uso del carbon fossile, che incominciava a comparire nella capitale. La Facoltà dichiarò che quel combustibile non poteva nuocere in alcuna guisa alla pubblica salute. Quella vittoria, riportata da una materia nuova, che si trovava in tal guisa ammessa nella economia domestica, fu di breve durata, perchè, 33 anni dopo, l'amministrazione, non tenendo alcun conto di quello che aveva dichiarato la Facoltà di medicina, inibì, sotto pena di multa o di prigione, ai maniscalchi della buona città di servirsi di carbon fossile nelle officine; e questo in occasione di una malattia epidemica che regnava in quel tempo. Quell'ingiusto rigore, esercitato sopra una materia il cui uso era affatto inoffensivo, produsse il quasi completo abbandono di quel combustibile, a segno tale che, nel 1601, Enrico IV dovette esentuare il carbon fossile dal tributo di un decimo che spettava al re.

Da quell'epoca in poi il carbone di terra cessò di essere perseguitato dall'amministrazione; ma gli restava un altro nemico; un nemico terribile: la *vieta consuetudine:* « Perchè, dicevano, fare in uso oggi di una sostanza della quale non ci servivamo jeri?... » Nel 1714, il carbone di legno essendo man-

cato quasi completamente a Parigi, fecero venire dal Nivernese e dal Borbonese alcune barche di carbone di terra. « Ma, ci dicono gli autori contemporanei, la malignità dei suoi vapori ed il suo odore di solfo, avendo disgustato quelli che se ne erano serviti, si smise di farne venire. » Si indicava con quei vapori e con quegli odori di solfo il gas che ci illumina e le materie dalle quali i chimici traggono al presente profumi e brillanti tinture. In quell'epoca bisognava adunque, per fare ammettere l'uso del carbon fossile, scacciarne, per mezzo di una specie di cottura adatta, i prodotti volatili e gasosi.

L'Inghilterra precedette la Francia nell'uso in grande del carbone di terra, e, sotto il regno di Elisabetta, si carbonizzava il carbon fossile, e se ne faceva un combustibile, generalmente usato ai giorni nostri, e detto *coke*. In Francia, si cercarono metodi acconci per giungere a quel risultato, e, nel secolo XVIII, Macquer e di Montigny, commissarii dell'Accademia delle scienze, incombenzati di esaminare un metodo di fabbricazione del coke proposto da Gensane, terminano il loro rapporto con questa frase: « Una simile scoperta dev'essere considerata non solamente come singolare e nuova, ma anche come quella che è di un' estrema importanza nei paesi dove la legna ed i carboni incominciano a diventar rari. » Checchè ne sia, quel metodo sembra che non sia riuscito; perchè, alcuni anni dopo, nel 1772, Jars, membro dell'Accademia delle scienze, importava in Francia il metodo seguito in Inghilterra per la preparazione del coke. Da quell'epoca in poi, l'avvenire del carbon fossile e del suo prodotto, il coke, era assicurato, almeno come combustibile, ma importa considerare la ripugnanza che essi incontrarono; in realtà fu il bisogno nel quale versò la Francia in conseguenza dell'assoluta mancanza del carbone di legna, che potè farne giustizia.

Attualmente il carbon fossile, diventato il *pane dell'industria,* è utilizzato in proporzioni gigantesche. Ecco alcune cifre ufficiali atte a dare un'idea dell'industria carbonifera: esse indicano la produzione relativa di alcuni paesi e il suo immenso accrescimento:

	PRODUZIONE VALUTATA A TONNELLATE.	
	NEL 1869.	NEL 1880.
Gran Bretagna	107 506 683	147 000 000
Stati Uniti d'America	28 100 000	63 500 000
Germania	26 774 000	42 161 000
Francia	13 509 000	18 857 000
Austria	4 100 000	6 000 000
Belgio	12 943 000	14 000 000
Russia	588 000	2 200 000
Spagna	550 000	750 000
	194 070 683	294 468 000

Dimodochè la quantità totale di carbone estratta nel mondo intiero raggiunge, in media, al presente 294 milioni di tonnellate, vale a dire, con un aumento, in dodici anni, di circa 100 milioni di tonnellate. Questo enorme consumo di carbon fossile può far temere l'esaurimento dei depositi di quel combustibile; ma di qui allora vi sarà il tempo di provvedere. Aggiungiamo che, per l'estrazione dei 294 milioni di tonnellate di carbon fossile dell'anno

1880, il numero degli operai è stato di 1 219 993, il che vuol dire, ammesso che una famiglia composta di 5 membri fornisca in media 1,5 operai che l'industria carbonifera procura direttamente i mezzi di sussistenza a più di 4 milioni di individui.

La Francia possiede 62 bacini carboniferi, di cui i principali, quelli della Loira e del Nord concorrono a fornire più di metà della produzione. Ecco una media della produzione e della importazione annuale:

PRODUZIONE.

Bacino carbonifero della Loira	131 570 000	quintali metrici
» del Nord	29 900 000	»
» del Gard	6 506 359	»
» del Creuzot e degli altri	593 641	»
	188 570 000	quintali metrici.

IMPORTAZIONE.

Dal Belgio	30 217 500	quintali metrici.
Dalla Prussia	10 998 600	»
Dall'Inghilterra	10 687 900	»
Da altri paesi	52 700	»
	51 956 700	quintali metrici.
La produzione e l'importazione ascendendo a	240 526 700	quintali metrici.
L'importazione all'estero essendo di	2 200 900	»
Rimangono pel consumo interno	238 325 800	quintali metrici.

La coltivazione delle miniere di carbon fossile (fig. 39 a pag. 97) si fa con gli stessi metodi adoperati per la estrazione delle altre sostanze minerali. Quando gli strati di carbon fossile hanno meno di tre metri di spessore ed una grandissima pendenza, i minatori tagliano le vene a *scaglioni,* e inoltrano progressivamente e regolarmente, per conservare agli scaglioni la stessa disposizione relativa; ma, per colmare il vuoto che l'estrazione del carbon fossile lascerebbe fra gli strati di rocce che lo incassano e che è detto *tetto* e *muro* del filone, gli operai devono impiantare delle impalcature, vale a dire puntellare con travi le rocce che tendono a crollare, e riempire, almeno in gran parte, gli spazi vuoti con frammenti di pietre che si ammucchiano fra il tetto e il muro dello strato. Queste colmate sono talvolta fornite in parte dalle rocce che trovansi frammiste al carbon fossile, ma il più di sovente bisogna portarle dal di fuori, il che rende questo metodo di estrazione molto dispendioso. Quando gli strati di carbon fossile hanno poca densità e pendenza, si tagliano a grandi massi che si circoscrivono per mezzo di gallerie, e che si intaccano successivamente; anche in tal caso, si surroga il carbon fossile con rivestimenti di legname e colmate di pietre. Secondo le dimensioni e la configurazione che si dà a quei massi, si distinguono tre metodi che qui basterà solo menzionare: metodi dei *grandi tagli,* dei *massi lunghi,* e dei *massi corti.* In taluni casi l'uso dei rivestimenti e delle colmate diventerebbe troppo dispendioso. Allora si lavora il giacimento col metodo dei *depilamenti,* il quale consiste nel suddividere la vena in massi, che si attaccano successivamente uno dopo l'altro, e, mentre si inoltra, si ritirano i pilastri i più lontani che compongono le impalcature di rivestimento; di

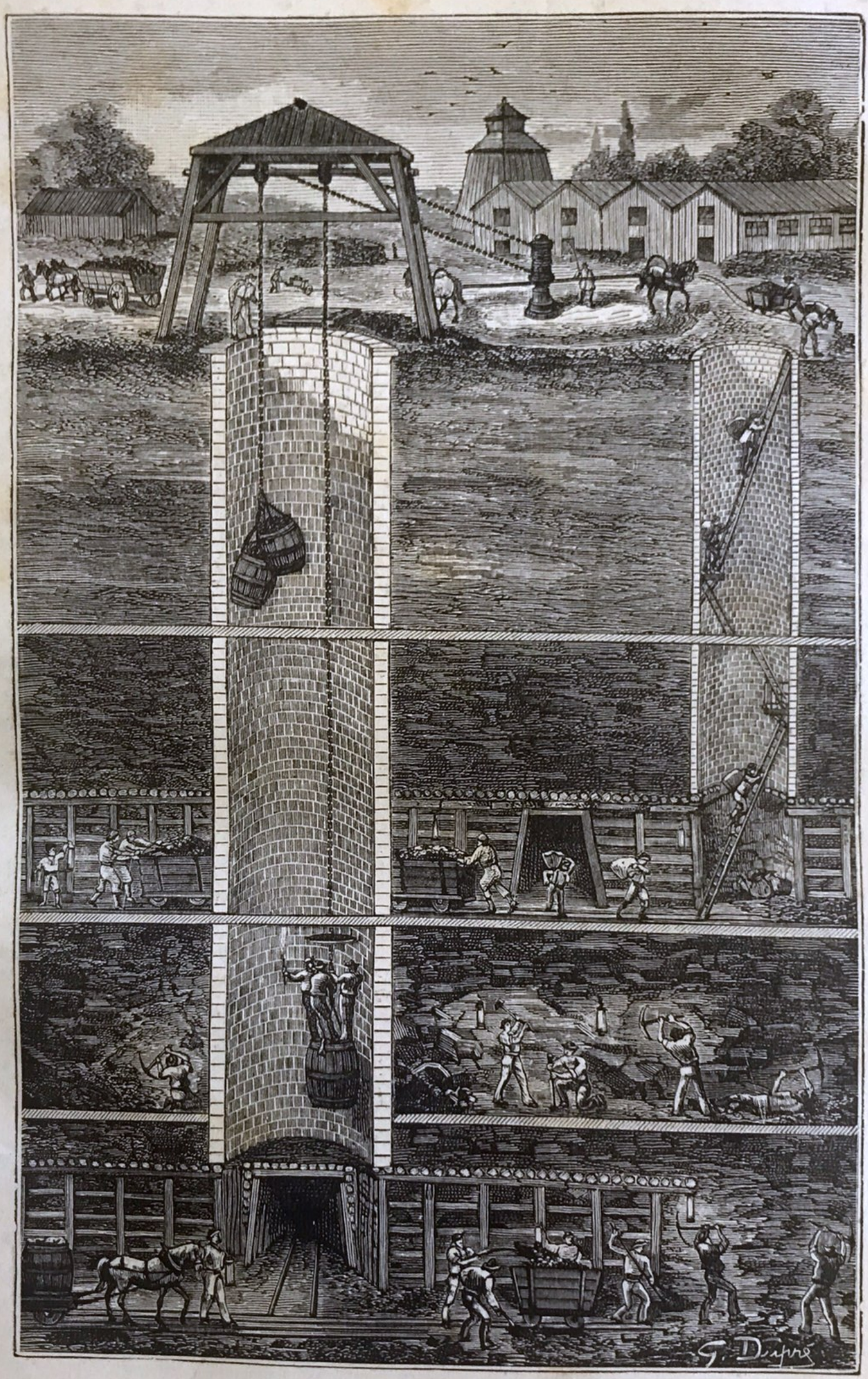


Fig. 39. — Coltivazione delle miniere.

mano in mano che si tolgono via i pilastri che sostengono le rocce, il tetto dello strato va a crollare sul muro, e lo scavo si riempie di per sè stesso per mezzo delle successive frane che si provocano in tal guisa. Si limitano mediante solidi muraglioni le propagazioni di quelle frane, per mettere al coperto da ogni pericolo le parti della miniera che sono tuttora in escavazione. Questo metodo si applica agli strati di una massima potenza; del resto si comprende che i metodi generali subiscono modificazioni diverse a seconda delle circostanze svariatissime nelle quali si effettuano i lavori.

I trasporti del carbone estratto si eseguiscono sia a spalla d'uomo, in gerle o cesti; sia per mezzo di *tiratura* in mastelli che si riposano sopra patini di ferro; sia mediante *roteggio* in piccoli carri che scorrono sopra rotaje di ferro. Il lavoro è ripartito fra vari operai che hanno tutti attribuzioni speciali. Ci sono due squadre di lavoratori: la squadra notturna, la squadra diurna. La prima si compone di *intaccatori (haveurs)*, che preparano l'atterramento col tagliare un solco orizzontale sopra il blocco da atterrarsi, e dai *colmatori* e falegnami che impiantano le travature e ammucchiano la ghiajata che sosterrà il tetto del filone. La squadra diurna viene quindi a continuare il lavoro; i picconieri atterrano, sia col piccone, sia con la mina, lo strato preparato dal lavoro degli intaccatori, e i *portatori* caricano i blocchi di carbon fossile su carriole e li trasportano lungo le gallerie sino al pozzo d'estrazione. Abbiamo già parlato delle *lampade di sicurezza* e di *ventilazione*, necessarie per quei lavori nella *Fisica*, nè torneremo su quell'argomento.

Per traforare le gallerie, si usano gli stessi metodi che per intaccare i filoni. Si atterra la roccia sia con la mina, sia col piccone, sia con l'uso simultaneo dei due metodi. In complesso è un lavoro press'a poco simile a quello del traforo dei tunnel. Le condizioni generali sono le stesse; e identici anche i metodi di cui si fa uso. Se la galleria si apre in un terreno facile a intaccarsi, si opererà dapprima uno scavo all'altezza della vôlta e ci s'impianterà un rivestimento di legname; poi si toglieranno le porzioni laterali, e si costruiranno i muri verticali che dovranno sostenere la parte murata che si erigerà in seguito. Quella vôlta si fabbricherà a frazioni, collegate fra loro con diligenza. Se il terreno è solido e duro, se si compone, per esempio, di rocce compatte, si procederà a scaglioni, atterrando i blocchi mediante intaccature a colpi di mina, e poi si farà la muratura, usando le centine per facilitare la costruzione della vôlta e sostenerla sin tanto che sia consolidata.

Ma se il terreno va soggetto ai franamenti, se si compone di rocce senza tenacità, se è sabbioso ed acquifero, bisognerà guarnire tutto il fondo della galleria di un rivestimento solido di legname, che prende il nome di *scudo*, il cui effetto è di tener fermo il terreno, nel tempo stesso che un rivestimento completo sostiene la parete e la vôlta della galleria già traforata. Si è costretti a murare di mano in mano che il traforo inoltra. Si leva una parte dello scudo; si pratica uno scavo poco profondo; ci si mette la porzione di rivestimento che la copriva; allora si passa alla porzione vicina sulla quale si opera nella stessa guisa; dimodochè in capo a un certo tempo più o meno lungo, tutto intero lo scudo si trova portato innanzi, pezzo per pezzo, di una certa quantità.

Classificazione dei carboni fossili. — Il carbone fossile presenta parecchie varietà; se ne distinguono cinque principali: i 1.° *carboni grassi da fucina* che servono principalmente ai fabbri e alla produzione del gas illuminante; 2.° i *carboni grassi e duri,* apprezzatissimi per la fabbricazione del coke; 3.° i *carboni grassi di lunga fiamma,* più adatti ai focolari domestici dei carboni grassi da fucina; la specie commerciale detta *flenu de Mons* appartiene a questa classe; 4.° i *carboni secchi di lunga fiamma* o *carboni magri,* che sono adoperati per scaldare le macchine a vapore e che producono meno calore dei precedenti; 5.° i *carboni secchi senza fiamma,* che bruciano difficilmente e sono in uso per cuocere la calce e i mattoni, per asciugare il malto nelle birrerie o per i bisogni domestici.

Le differenze molto pronunciate che si verificano nei caratteri delle diverse varietà di carboni, dipendono sopratutto dalle proporzioni relative del carbonio, dei sali minerali (ceneri), delle *materie volatili (bitume)* che contengono. Quanto più ricchi sono di bitume, il quale in realtà non è che un composto di carburi d'idrogeno, quanto più si rammolliscono, sciolgonsi e fondonsi, tanto più il loro coke è *cavernoso;* ma il loro potere riscaldante è tanto più elevato quanto più carbonio contengono.

Agglomerati. — Si dà il nome di *agglomerati* ad alcune mescolanze di carbone fossile frantumato e lavato e di catrame di gas e di resina *(brai),* residuo della distillazione di quel catrame, di cui parleremo trattando del *gas illuminante.* Questa resina, separata in tal guisa dagli olii che le davano la fluidità, è secca e fragile quando è raffreddata; la si polverizza sotto delle macine prima della sua mescolanza intima col carbone, che si effettua colle proporzioni di 1 parte di resina per 9 di carbon fossile frantumato. Si introduce il tutto entro forme di ferro fuso, chiuse per non permettere lo scolo del gas, indi si portano in un fornello scaldato a circa 500°, ove si lasciano per un tempo più o meno lungo, durante il quale la massa prova una specie di fusione pastosa e tende a gonfiarsi, mentre la resistenza delle forme la comprime fortemente. Questi agglomerati, prodotti in tal guisa, hanno attualmente un valore mercantile uguale ed anche superiore a quello del grosso carbone naturale.

Or fa qualche anno si sono inventati dei nuovi apparecchi meccanici per fabbricare le mattonelle di agglomerati. Lo scopo dell'inventore era quello di diminuire la durata delle operazioni di preparazione delle materie, e di ottenere prodotti più compatti e più omogenei.

Si prende la materia prima tal quale è, ovvero, se la si trova troppo secca, la si bagna e la si fa passare in un apparecchio composto di due recipienti di ferro scaldati per mezzo del vapore, e che si caricano alternativamente. Essa è rimestata in quell'apparecchio mediante una vite d'Archimede che la riceve ad una estremità, e la rimanda all'altra estremità. Di là cade in un terzo recipiente simile ai due primi. L'azione del vapore è completata da quella di una pesante tromba ad aria che estrae l'aria contemporaneamente ai vapori acquei che si sprigionano sotto l'influenza del calore. La velocità della vite è calcolata in guisa che, durante quel trattamento, la materia subisce un principio di distillazione. Si forma una certa quantità di catrame che impregna la massa e la rende pastosa. All'uscire dal terzo recipiente, essa passa

in un torchio dove riceve l'urto di un pilone che agisce orizzontalmente. L'azione della tromba ad aria si esercita eziandio nel cilindro del torchio, in modo da accrescere l'efficacia dell'urto. Inoltre, questo metodo ha il vantaggio di tor via tutte le bolle d'aria della massa compressa. Le mattonelle fabbri-

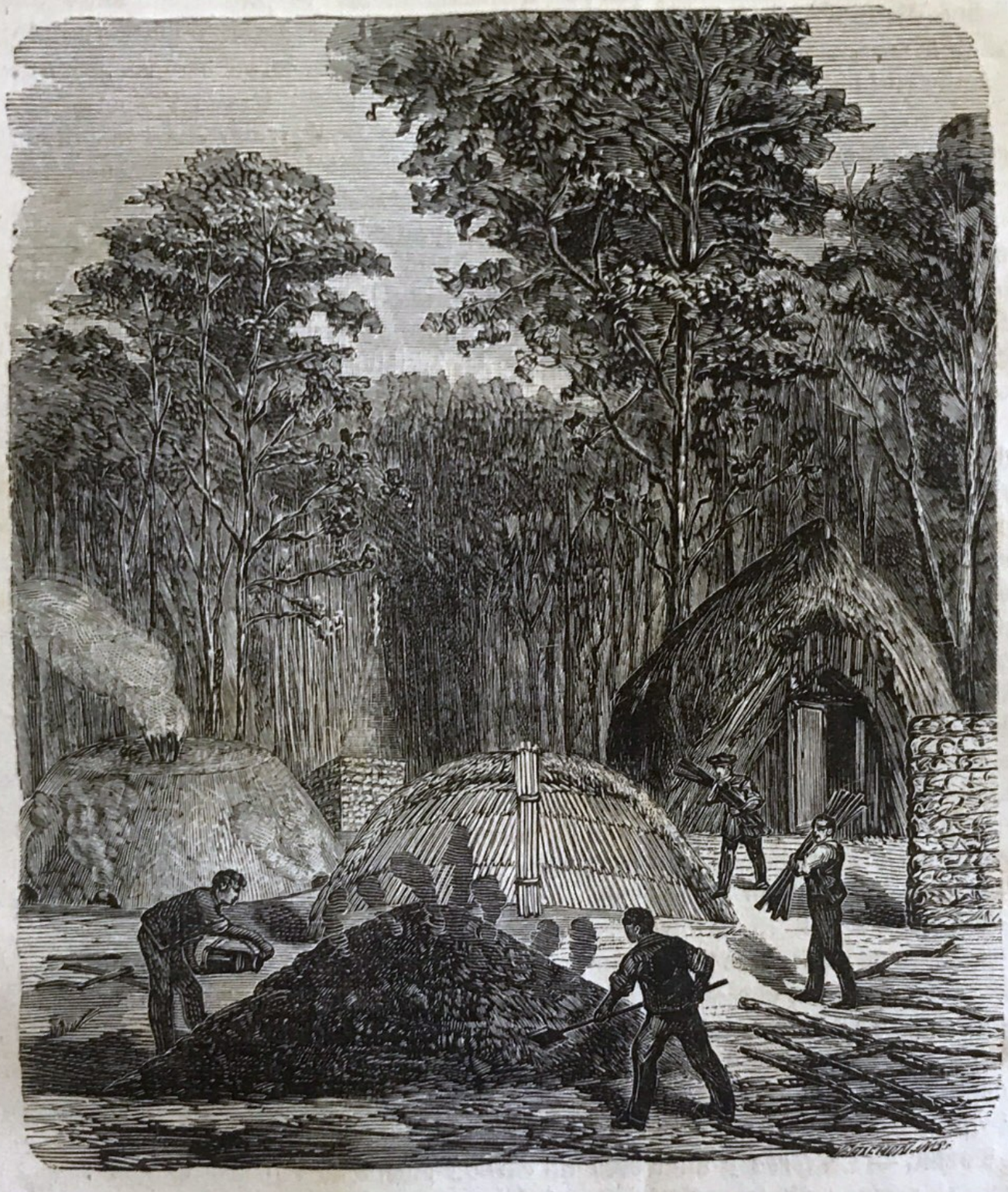


Fig. 40. — Fabbricazione del carbone.

cate in tal guisa sono affatto pure. Esse resistono alle variazioni di temperatura e non sono più fragili del carbone ordinario. Completamente prive di umidità, esse tengono poco posto per un dato peso. Laonde una tonnellata di mattonelle non cuba che $0^m,68$. Sei macchine bastano per fabbricare 100 tonnellate di mattonelle in una giornata di dieci ore.

Ligniti. — Le *ligniti* formano un combustibile minerale importantissimo che, in Francia, si trova in vari dipartimenti, specialmente nell'Aisne, nell' Isère, nelle Bocche del Rodano, nel Gard e nell'Alta Saona, alla base dei terreni terziari. In Turingia e in Isvizzera, in Boemia, in Isvezia, ce ne sono in sufficiente quantità da adoperarle per il riscaldamento. Si presentano sotto due forme distinte; talvolta conservano la forma legnosa perfettamente visibile; si può spesso anche distinguere la corteccia di un corpo legnoso propriamente detto; allora si chiamano *legni fossili.* Spesso hanno l'aspetto terroso: in tal caso, il loro colore è bruno; ma se ne trovano che sono di un colore nero brillante, la frattura è resinosa; esistono in masse omogenee, talvolta un poco schistose e formano banchi densissimi. Le *ligniti* ardono con una fiamma lunga, ma poco calda, accompagnata da un fumo nero e di odore speciale e spiacevole. Le ligniti brune o friabili delle adjacenze di Soissons, oltremodo cariche di piriti, sono adoperate, sia per la preparazione dell'*allume* e della *copparosa,* sia sotto i nomi impropri di *terra nera di Picardia, ceneri piritose, ceneri solforiche vegetali,* per essere sparse sui terreni che esse contribuiscono a rendere fertili.

Il *lustrino* naturale (*jais* o *jaïet*), talvolta chiamato *ambra nera,* designato dai mineralogisti sotto i nomi di *lignite compatta nera, lignite compatta piciforme, lignite piciforme levigabile,* è una specie di lignite solida, dura, inodora, di un colore spesso bellissimo e vivacissimo, di una tessitura compatta ed omogenea, di una densità uguale a 1,26, suscettibile di essere faccettata e tornita e di prendere una bella brunitura. A motivo di queste ultime proprietà, il *lustrino* da tempo immemorabile è stato adoperato per fabbricare giojelli da lutto, orecchini, spilloni, bottoni, rosarii, ecc. La Spagna (Asturie, Galizia ed Aragona), la Francia (dipartimento dell'Aude; a Roquevaire, presso Marsiglia; e Delestat, nei Pirenei), la Germania (Sassonia, presso Wittemberg) e l' Irlanda producono una quantità non indifferente di lustrino, e noi lo abbiamo già detto, l' industria lo trasformava un tempo in giojelli; ma la fragilità e la estrema combustibilità di questo prodotto, indussero ad abbandonarlo ed a preferirgli, già da alcuni anni, il vetro nero o la ghisa di Dublino, che lo imitano a perfezione e non hanno gli stessi inconvenienti.

Un' altra specie di lignite, terrosa, opaca, di un rosso nerastro, si trova a Brülh, nelle adjacenze di Colonia, dove forma strati estesissimi di 8 a 10 metri di spessore, che sono situati sopra altipiani molto elevati. La si estrae con la vanga, sia per servirsene come combustibile, sia, nella pittura, come colore, sotto il nome di *terra d'ombra, terra di Colonia, terra di Cassel.* Gli Olandesi adoperano anche questa specie di lignite per falsificare il tabacco, al quale essa dà della finezza ed una certa morbidezza, che sono ricercate.

Torba. — La *torba* è anch'essa un carbon fossile, la cui origine non risale oltre il periodo quaternario, e il cui deposito si forma oggi nelle paludi di talune contrade, specialmente in Olanda, in Boemia, in Vestfalia, nell'Annover, in Prussia, in Slesia, nella bassa Austria, in Iscozia, in Irlanda. La Francia non possiede che alcune *torbiere:* nella valle della Somma, fra Amiens ed Abbeville, presso Beauvais, fra Corbeil e Villeroi, nel dipartimento di Senna ed Oise, a Fox (Bocche del Rodano), nell'Oise, nell'Aisne, nel Passo di Calais, nei dintorni di Dieuze (Alsazia-Lorena). La torba è il prodotto della decom-

posizione e del sotterramento in fondo alle acque degli steli erbacei e legnosi delle piante che vegetano in riva a quelle paludi. La torba è talvolta compatta, talvolta grossolana, spugnosa e mista con terra; essa è generalmente grigiastra o rossastra, brucia facilmente con o senza fiamma, e spande un odore ingrato; ma la sua temperatura, poco elevata, si sostiene a lungo, perchè la sua combustione si opera lentamente. La si carbonizza sia in forme, sia in storte simili a quelle che si adoperano per la fabbricazione del gas illuminante, o in forni da coke; allora essa diventa un ottimo combustibile da adoperarsi ogni qual volta si vuol produrre un calore moderato, uguale e sostenuto a lungo; per esempio, per l'uso dei fornelli da cucina, per le stufe, per le evaporazioni, ecc.

Carbone di legna. — Tutti i corpi organici contengono del carbone, che è il solo elemento costante della loro composizione; ma esso abbonda maggiormente nei corpi di origine vegetale; costituisce anche la solida ossatura del legno, come le ossa costituiscono quella degli animali. Quello che si ritrae dal legno si dice *carbone di legna;* esso è il residuo della distillazione del legno, o della sua combustione incompleta; dunque due sono i metodi per ottenerlo: 1.° mediante *distillazione;* 2.° mediante *carbonizzazione a cataste.*

Per preparare il carbone mediante *distillazione,* si scalda il legno nelle storte, come vedremo più innanzi che si scalda il carbon fossile per ottenere il gas illuminante; si ottiene in tal guisa 27 per 100 di carbone, molto omogeneo e molto combustibile. Si ricorre a questo metodo, sopratutto per preparare la legna dolce, ontano, pioppo, salice, tiglio, nocciuolo, tremule, adoperati per la fabbricazione della polvere, o per raccogliere i prodotti volatili che si utilizzano industrialmente.

Il metodo delle *cataste* si pratica sul luogo, in mezzo ai boschi, dove il legno è stato tagliato; è il più antico, il più sbrigativo, il meno costoso, e per conseguenza il più usato, sebbene tutti i prodotti volatili siano perduti e che il prodotto in carbone non sia che del 17 al 18 per 100.

Si prepara un piano solido, e il meno umido che sia possibile (fig. 40 a pag. 101), poi si traccia, con la corda, la circonferenza che deve occupare la catasta; nel centro, si pianta verticalmente uno dei tronchi più grossi, e, intorno a quello, tre o quattro altri, leggermente inclinati, e che si appoggiano superiormente su quello del centro, in modo da formare la così detta *rocchina.* Intorno a quel centro si mettono orizzontalmente i pezzi più grossi, come i raggi di un circolo, il che forma il pavimento della catasta; al di sopra si dispongono i pezzi, in una posizione un po' inclinata, intorno a quelli che formano la rocchetta, in modo da figurare un tronco di cono si mette al di sopra un altro strato, disponendo dapprima nel centro un tronco verticale, che serve di prolungamento alla rocchetta; i pezzi più grossi sono sempre messi nel centro. Talvolta si dà alla catasta anche la forma di un emisfero. Quando la catasta è montata, la si ricopre con uno strato molto denso di un miscuglio di terra e polvere di carbone, la quale provenga da operazioni precedenti, ma non si ricopre il centro superiore, che corrisponde alla rocchetta praticata in mezzo alla catasta, talvolta si ricopre la catasta con zolle d'erba; questa copertura deve esser grossa circa 12 centimetri.

Intorno alla base si praticano alcune aperture, dette *sfiatatoi,* che, corrispondendo ai pezzi disposti orizzontalmente, facilitano l'accesso dell'aria nell' interno. Quando si vuol dar fuoco alla carbonaja, si toglie il palo posto nel centro; e, in quel vano o camino; si gettano carboni infiammati o minuti pezzi di legna secca; con questo mezzo, la combustione si propaga facilmente e il fumo non tarda a sorgere tutt'all'intorno del mucchio sempre più abbondante. Finalmente comparisce la fiamma, ed allora bisogna ricoprire il camino con zolle. L'operajo che invigila la carbonaja ha cura di tappare con diligenza tutte le fenditure che si formano successivamente alla superficie della catasta, ed anche gli *sfiatatoi.* Difende parimente la catasta dalle correnti d'aria: a tal uopo, dispongono graticci dalla parte da cui spira il vento; altrimenti la combustione, più attiva da quella parte, produrrebbe una perdita sensibilissima. Dopo un tempo più o meno lungo, e che dipende dalla grandezza della carbonaja, la massa è incandescente, e, nel bujo, l'involucro, detto *pelliccia,* sembra rosso; è quello che i carbonai dicono il *gran fuoco.* Allora la combustione è finita. La catasta s'è abbassata, e, per ispegnere il carbone, lo si ricopre prontamente con un denso strato di terra.

Alcune ore dopo, si leva quella terra per metterne un nuovo strato, allo scopo di raffreddare la massa. Non si leva il carbone che quando la carbonaja è affatto raffreddata. Le carbonaje hanno comunemente circa 5 metri di diametro. La durata dell'operazione è di circa sei giorni, di quattro soli per le piccole cataste. Nondimeno nelle Ardenne e nella Mosa, si costruiscono carbonaje che contengono dai 60 ai 90 steri di legna. L'operazione dura dai sette ai dodici giorni. Esse hanno tre strati di pezzi, sovraposti quasi verticalmente, e sono alte 3 metri.

I legni impiegati di preferenza per questa carbonizzazione sono la quercia, il carpino, il castagno ed il nocciuolo; si scelgono i rami che abbiano dai tre ai cinque anni. Il modo con cui la carbonizzazione ha avuto luogo modifica in una singolar guisa i caratteri del carbone. G. Girardin, che ne ha fatto uno studio speciale, dà, nella sua *Chimica industriale,* le differenze per le diverse qualità. Quando la combustione è condotta lentamente, il carbone è in minor quantità; ma è duro, compatto, denso, perchè ha potuto considerevolmente ristringersi di mano in mano che i prodotti volatili del legno si sprigionavano; è più sonoro e di frattura rilucente. Dunque è opportunissimo per le applicazioni economiche, poichè presenta, sotto lo stesso volume, una maggior quantità di combustibile, e, per lo stesso motivo, produce, a volume uguale ed anche a peso uguale, una più alta temperatura nella combustione. Quando il carbone è troppo cotto, è tenero, friabile, punto sonoro ed assorbe facilmente l'umidità. Il carbone che non è cotto abbastanza ha un colore sbiadito, si rompe difficilmente, non è sonoro e brucia con una fiamma bianca che spande del fumo; laonde è conosciuto sotto il nome di *fumajolo.* Quando la carbonizzazione è rapida, il che accade in vaso chiuso, il carbone è sempre in maggior proporzione; ma siccome il legno non ha avuto il tempo di ristringersi molto, è più leggiero e conserva un maggior volume. Il carbone essendo, in Francia, venduto a misura, si comprende che, a prezzo uguale, questo è per il consumatore meno economico del carbone duro e compatto. Ma, da un altro lato, ha talune qualità che lo fanno ricercare

per gli usi domestici. Esso si accende con maggiore facilità, e non spande un ingrato odore per le stanze, perchè non contiene fumajuoli come il carbone dei boschi; esso offre tutti i vantaggi della *brace del fornajo*, che è molto più cara.

Fig. 41. — Ad ogni pagina della storia, leggiamo il racconto di stragi di ebrei...

I legni dolci, che si carbonizzano mediante *distillazione* per ottenere dei risultati speciali, sono parimente carbonizzati a catasta per dare taluni prodotti. I *neri di fusaggine*, detti *fusanie* del commercio, sono il risultato della carbonizzazione dei legni dolci entro cilindri dove sono circondati, sia da sabbia, sia da polvere di carbone. Sono stati quindi tagliati a bacchetta;

ma, siccome sono molto teneri, si dà loro talvolta un po' di consistenza col tuffarli nel sego o nella cera fusa. Parimente, carbonizzando con le stesse precauzioni dei sarmenti di vite, dei nocciuoli di pesca, dei giovani rami di faggio, le cortecce verdi e brune dei castagni, i ritagli di sughero, la feccia di vino ben lavato, ecc., si ottengono *neri* che sono i più belli per la pittura e sono conosciuti sotto i nomi di *nero di vite, di pesca, di faggio, di Spagna, di Francoforte*, ecc. Carbonizzando una miscela di grappoli d'uva, di feccia di vino seccata, di noccioli di pesca, di avanzi d'ossa e di raschiatura di avorio, si ottiene il *nero di Germania*, il quale, secondo le proporzioni nelle quali è stata fatta la miscela, ha riflessi azzurrognoli o giallastri.

Il *carbone di Parigi* è il risultato dell'agglomerazione di diversi carboni in polvere che un tempo erano in gran parte scartati. Questa industria, attualmente floridissima, è stata fondata da Papeluy-Ducarre. Le materie impiegate sono le polveri di carbone di legno e di torba, prodotte in abbondanza nelle barche e nei magazzini, i carboni quasi polverosi che si ottengono carbonizzando i fuscelli, le brughiere e le male piante, la corteccia delle querce spoglia della sostanza attiva e carbonizzata, e la polvere di coke.

Il potere condensante del carbone è notevole; alcuni esperimenti recenti di Melsens hanno messa questa proprietà in evidenza. L'assorbimento del cloro per parte del carbone di legno può giungere sino a rappresentare un peso di cloro uguale a quello del carbone. La forza condensante del carbone può servire, per conseguenza, ad effettuare la liquefazione dei gas non permanenti. Si satura di cloro secco del carbone messo in un tubo a forma di sifone. Le due estremità di quel tubo quindi vengono chiuse colla lampada, ed ove si riscaldi il lungo braccio del tubo che contiene il carbone in un bagnomaria d'acqua bollente, e si immerga il braccio corto in una miscela refrigerante, una quantità considerevole di cloro abbandona il carbone per ripigliare lo stato gasoso, e, sotto l' influenza della pressione sviluppata, quel gas si liquefa nel braccio corto raffreddato.

Se si versa nell'acqua una dissoluzione di sali metallici, quali acetato di piombo, solfato di rame, sali di mercurio, di bismuto, e poi s'immerge un pezzo di carbone nel liquido, in capo a brevissimo tempo, nell' acqua non c' è più traccia dei metalli disciolti; il carbone ha raccolto tutto e se n' è impossessato. Questa è una delle proprietà del carbone: esso assorbe i sali metallici e condensa i gas con estrema facilità. I chimici utilizzano questa proprietà nei loro laboratorii per ispogliare talune materie organiche dai composti di piombo, senza fare intervenire l'acido solfidrico. Il carbone toglie parimente dalla loro dissoluzione varii alcaloidi, per esempio la *stricnina*. Su questa proprietà si è basato un metodo facile per estrarre dalla birra la stricnina che potrebbe esservi stata introdotta fraudolentemente. Finalmente Eulemberg e Vohl hanno dimostrato, in questi ultimi tempi, che anche il fosforo può essere assorbito dal carbone, e da ciò furono indotti a provare nell'economia l'azione del carbone come antidoto del fosforo. L'hanno somministrato a degli animali in forma di pillole, e i risultati sono stati, sino a un certo punto, favorevoli. Il carbone trasformato in pillole, mediante una mucilaggine di gomma dragante, si conserva senza alterazione per varii anni.

Si utilizzano eziandio le qualità assorbenti del carbone per disinfettare le

acque che escono dagli anfiteatri, per purificare le acque fangose, ecc. Uno strato di carbone, compresso fra due letti di sabbia, costituisce un eccellente filtro.

Nero di fumo. — Il *nero di fumo* (nerofumo) è una polvere fina di carbonio quasi puro, prodotto dalla combustione incompleta d'ogni sostanza che arde con una fiamma fuligginosa; ma il suo grado di purezza varia con la sostanza, e a seconda di quella riceve in commercio nomi speciali.

Per ottenerlo si adopera il seguente apparecchio (fig. 42). Esso consiste in una camera cilindrica in mattoni, nella quale può muoversi un gran cono di latta, che ha il vertice traforato da un buco e che serve ad un tempo di camino durante la combustione e di raschiatojo quando l'operazione è finita. A tal uopo la base del cono è press'a poco della larghezza della camera ed i suoi orli rasentano le pareti, che, per facilitare ii deposito dei fiocchi, sono tappezzate di pelli di castrato o di rozze tele. Le resine od i catrami destinati a fornire il nero di fumo, sono bruciati in una marmitta di ghisa che si riscalda; si accendono i vapori, e in breve tempo i prodotti della combustione penetrano nella camera da un condotto orizzontale. Si è perfezionato questo apparecchio col costringere il fumo ad attraversare successivamente parecchie camere: allora il nero il più fino ed il più puro deposita nella camera la più lontana.

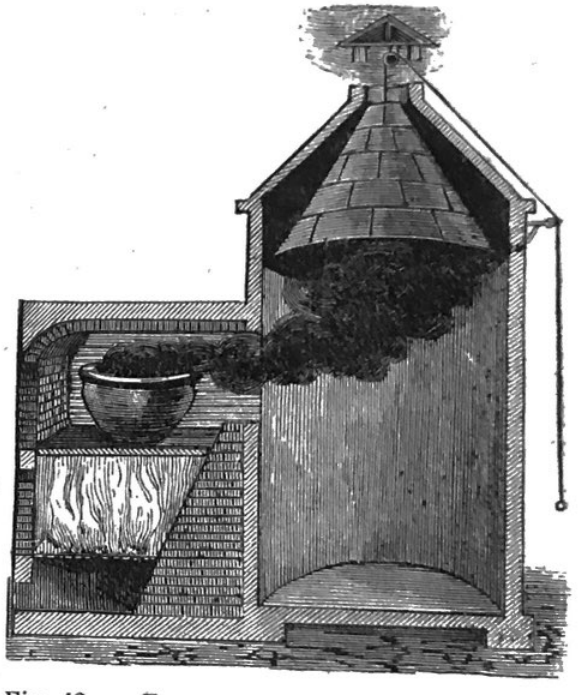


Fig. 42. — FABBRICAZIONE DEL NERO DI FUMO.

Quel nero di fumo serve per la pittura degli edifizi, per l'inchiostro da stampa; ma, per la pittura fina, per l'inchiostro litografico, si calcina dapprima quel nero per togliergli qualsiasi materia oleosa. Mescolando il nero di fumo il più fino con 2/3 del suo peso d'argilla, si fabbricano i lapis neri per il disegno.

Si prepara, sotto il nome di *nero di lume,* o *nero di candela,* un nero di fumo bellissimo, abbruciando degli olii, in lanterne con becchini semplici, collocate sopra una lastra di metallo; il nero si deposita su quella lastra, e basta scuoterla per farlo cadere. Nel commercio havvi eziandio un *nero di Russia* o *fumo di Russia,* ottenuto bruciando sotto alcune tende dei trucioli di legni resinosi.

Nero animale. — Il *nero animale,* corpo nero e poroso, che contiene dal 10 al 12 per 100 di carbone, il resto essendo formato di fosfato e di carbonato di calce, è il prodotto della calcinazione delle ossa in vaso chiuso. Se, cosa facile nelle grandi città, lo si prepara con le ossa di ogni sorta provenienti dal consumo della carne, esso serve sopratutto, sotto il nome di *nero* o *carbone d'osso,* a scolorare, in virtù della proprietà assorbente dei carboni, sia il sugo di barbabietole, sia il siroppo grezzo della canna da zucchero, perchè questi siroppi non lasciano cristallizzare lo zucchero che a patto di essere spogliati della loro materia colorante, e, a tale scopo, è usato in tutte le raffinerie d'Europa e d'America. Se lo si produce con ritagli di avorio messi

tra gli scarti dagli ebanisti, o con ossa di zampe di castrato ben pulite, esso è conosciuto sotto i nomi di *nero d'avorio, nero di Cassel, di Colonia* e *di velluto,* come materia colorante. Nell' uno e nell' altro caso, esso è carbonizzato nella stessa guisa, entro marmitte di ghisa arroventata nei forni; poi macinato in polvere più o meno fina, secondo l'uso al quale è destinato.

Girardin indica due ricette per preparare il lucido inglese (cera o vernice la cui preparazione richiede enormi quantità di nero d'avorio, e il cui consumo è anche abbastanza considerevole (fig. 43) per costituire una delle grandi industrie della nostra epoca.

Lucido solido.

Nero d'avorio	2 chil.	
Melassa	2 »	
Acido solforico	0 »	400 gr.
Noce di galla pestata	0 »	120 »
Solfato di ferro (copparosa)	0 »	120 »
Acqua	2 litri.	

Lucido liquido.

Nero d'avorio	125 grammi
Melassa	125 »
Acido solforico	32 »
Olio d' oliva	2 cucchiajate
Aceto	3/4 di litro.

Per il lucido solido, ecco come si opera. Si versa la melassa in un catino di una capacità di 10 litri almeno: vi si incorpora a poco a poco il nero di avorio. Da un altro lato si fa disciogliere il solfato di ferro in un litro di acqua; si mescola la metà di quella dissoluzione con la pasta ottenutane, e l'altra metà è aggiunta all'acido solforico, che alla sua volta si mescola con la pasta, agitando continuamente. Si produce una viva effervescenza, la massa aumenta molto di volume e al tempo stesso si addensa. Vi si aggiunge finalmente il secondo litro d'acqua che si fa bollire precedentemente sopra le noci di galla e che si è passata attraverso una pezza. Si ottiene in tal guisa una pasta morbida di un bellissimo nero.

Fig. 43.
Applicazione del liquido inglese.

Per il lucido liquido, dopo aver mescolato il nero alla melassa, vi s' incorpora a poco a poco l'olio, poi l' acido solforico, allungato con una parte di aceto, e si stempera la massa col residuo di aceto in guisa da avere una pasta liquida abbastanza omogenea. È necessario agitar bene questo lucido ogni qual volta si vuol servirsene, a fine di rimettere in sospensione il deposito che in un breve tempo si opera nelle bottiglie di gres.

Composti ossigenati del carbone. — Il carbonio forma con l'ossigeno due composti importanti: l'*acido carbonico* e l'*ossido di carbonio,* che noi studieremo successivamente.

Acido carbonico ($CO^2 = 22$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 1{,}529$). — La scoperta dell'*acido carbonico,* il primo gas conosciuto, è dovuta a Van Helmont; ed ebbe la maggior influenza sopra i progressi della chimica; perchè quel dotto medico, che fu il primo ad annunziare l'esistenza dei corpi gasosi; fu anche il precursore della chimica pneumatica. Hœffer narra in questi termini l'im-

portante storia di quella scoperta di corpi impalpabili, sebbene materiali, chiamati *gas:*

« Il carbone, e in generale i corpi che non si risolvono immediatamente, sprigionano necessariamente, diceva Van Helmont, mediante la loro combustione, dello *spirito*

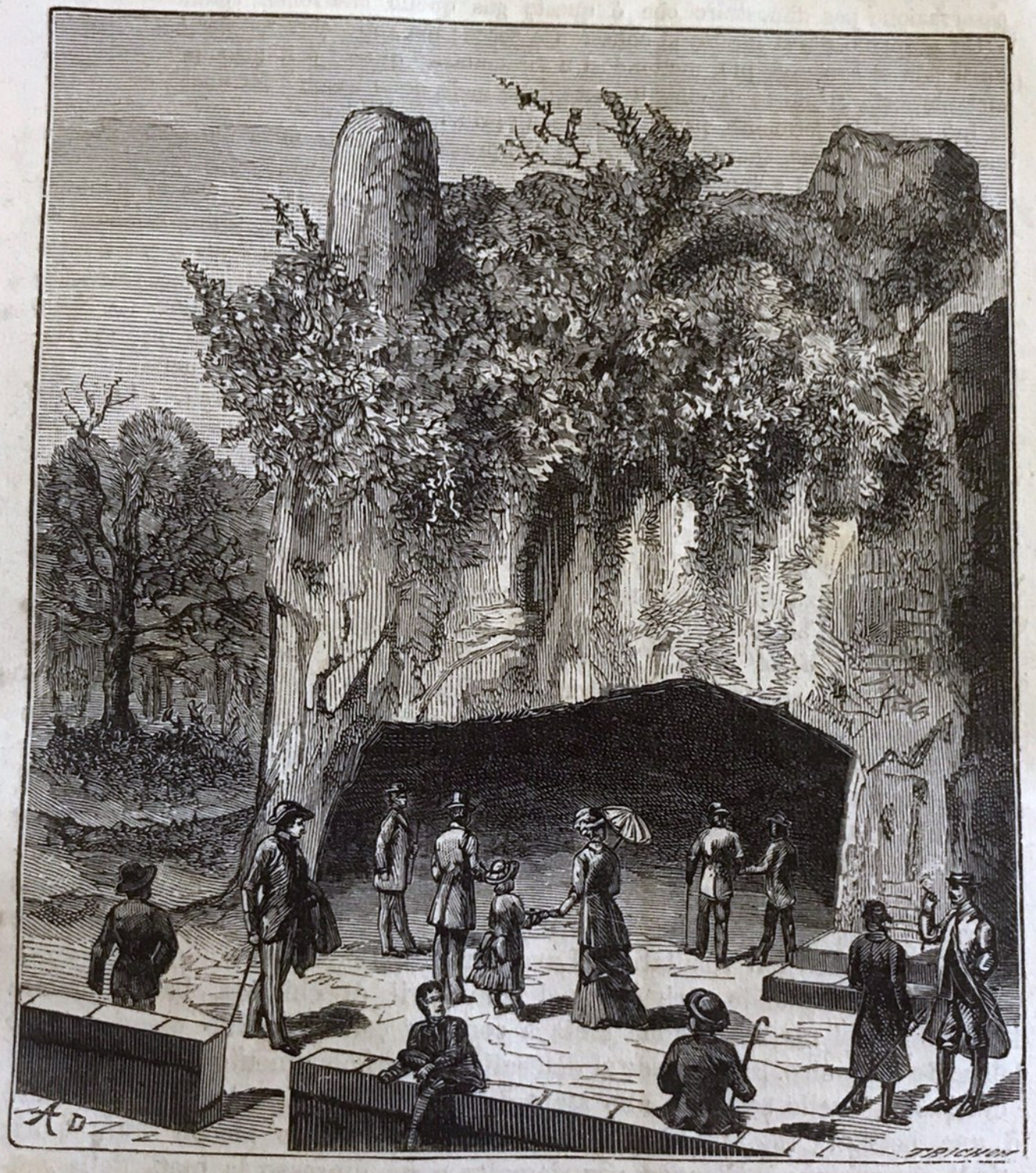


Fig. 44. — Grotta Saint-Mart, presso Royat (Puy-de-Dôme).

silvestre. Sessantadue libbre di carbone di quercia danno una libbra di cenere. Le sessantuna libbre che restano hanno formato lo spirito silvestre. Questo spirito, sino ad ora sconosciuto, che non può essere contenuto in vasi, nè essere ridotto in un corpo visibile, io lo chiamo con un nuovo nome, *gas.* Vi sono corpi che contengono questo spirito, e che vi si risolvono quasi intieramente; allora esso vi è come fissato

o solidificato. Lo si fa uscire da quello stato mediante il fermento, come lo si osserva nella fermentazione del vino, del pane e dell'idromele.

Laonde lo *spirito silvestre*, che è l'*acido carbonico*, fu il primo gas che si sia ottenuto. Van Helmont riconobbe eziandio l'identità del gas prodotto mediante la combustione con quello che si sviluppa durante la fermentazione, ed invoca la testimonianza della osservazione per dimostrare che è questo gas quello che rende spumanti i vini. « Un grappolo d'uva intatto si conserva e secca; ma rotta che ne sia l'epidermide, l'uva non si conserva più, mettendosi a fermentare; questo è il principio della sua metamorfosi... Il mosto di vino, il succo delle mele, delle bacche, del miele, ecc., sotto la influenza del fermento, provano come un principio di ebollizione, dovuto allo sprigionamento del gas. Questo gas, essendo compresso con molta forza nelle botti, rende i vini scoppiettanti e spumosi. »

Van Helmont fu anche il primo a constatare che lo stesso gas, che si sviluppa mediante la combustione del carbone e la fermentazione, può provenire eziandio da altre sorgenti tra loro diversissime, quali sono: 1.° L'*azione di un acido sopra dei sali calcari:* « Nell'istante in cui l'acido distillato discioglie taluni sassi calcari *(carbonato di calce)*, si sprigiona dello spirito silvestre. » 2.° *Caverne, miniere, cantine:* « Nulla agisce più prontamente del gas, come lo si vede nella grotta del Cane, presso Napoli... Spessissimo, esso uccide istantaneamente quelli che lavorano nelle miniere. Si può essere issofatto asfissiati nelle cantine. 3.° *Talune acque minerali:* « Le acque di Spa sprigionano del gas silvestre; vi sono delle bolle che si attaccano alle pareti del vaso che ne contiene. » 4.° *Tubo digestivo:* « Ogni vento *(flatus)*, che si produce in noi per effetto della digestione o gli escrementi, è gas silvestre. »

Verso la fine del secolo XVIII, si riconobbero le principali proprietà di questo gas, senza tuttavia poterne conoscere la composizione. Il chimico tedesco Keir considerò quel gas come un acido, e gli diede il nome di acido *cretoso* o *acido della creta;* Bewdly lo chiamò *aria, gas* o *acido mefitico,* perchè non può servire alla respirazione; Black vide che quel gas era assorbito dagli alcali, e che allora facevano effervescenza, come i calcari, quando erano trattati cogli acidi. Priestley lo trovò nell'aria atmosferica. Lavoisier fu finalmente quello che, nel 1775, riconobbe la natura dei suoi elementi e stabilì la sua composizione, non già mediante l'analisi, ma per mezzo della sintesi. In seguito Berzelius non trovò che una differenza insignificante fra i suoi risultati e quelli di Lavoisier; finalmente Dumas e Stas determinarono, nel 1840, nel modo il più rigoroso, la sua composizione, che differisce un poco dai risultati di Lavoisier e di Berzelius.

Per preparare l'acido carbonico nei laboratorii di chimica, basta mettere della calce, del marmo o della creta a contatto con un acido meno volatile dell'acido carbonico. In tal modo si determina lo sprigionamento di quel gas, che è dunque in quelle sostanze allo stato di combinazione. A tal uopo, si mette in una bottiglia (fig. 45) del marmo o della creta in piccoli frammenti; quindi si aggiunge dell'acqua per riempire a un dipresso la metà della bottiglia; poi si versa a poco a poco dell'acido cloridrico allungato dal tubo diritto ad imbuto. Si produce una viva effervescenza, e il gas che si sprigiona è raccolto sopra un bagno ad acqua. La reazione è dovuta al fatto che l'acido cloridrico, meno volatile dell'acido carbonico, lo scaccia e forma con la calce del cloruro di calce e dell'acqua: $CaO,CO^2+HCl=CO^2+HO+CaCl$. Ove si adoperasse l'acido cloridrico concentrato, gettandolo su della creta posta

in un bicchiere, si avrebbe un rigonfiamento tale da non poter regolare lo sprigionamento. Nell' industria, per la fabbricazione delle acque gasose, si fa uso della creta e dell'acido solforico; questo, che è molto meno volatile, scaccia l'acido carbonico e forma il solfato di calce:

$$CaO,CO^2+SO^3,HO=CO^2+CaO,SO^3+HO.$$

Si deve agitare continuamente la miscela, in generale mediante un agitatore meccanico, acciò il solfato di calce, pochissimo solubile, non possa incrostare i pezzi di creta, e, per conseguenza, arrestare la reazione.

Il gas acido carbonico è incoloro, di un odore acuto, di un sapore leggermente agretto. L'acqua a 15° discioglie un volume d'acido carbonico eguale al proprio; a 0°, un litro d'acqua ne discioglie $1^l,797$. Fu considerato a lungo come permanente, ma vedemmo nella *Fisica,* che al presente lo si liquefa. Non è atto nè alla combustione, nè alla respirazione. Seguin ha riconosciuto, mediante esperimenti fatti sopra sè stesso, che quando l'aria contiene un quinto od un quarto di acido carbonico, diventa irrespirabile e determina l'asfissia. Non agisce soltanto negativamente col sospendere la respirazione per mancanza di ossigeno, ma ha un' azione diretta e micidiale sui nervi e sul cervello. Quando l'asfissia ha luogo in un locale poco ristretto, dove l'aria sia meno fortemente viziata, dà sempre luogo al delirio ed alle convulsioni; in taluni operai, esposti ai vapori del carbone, nasce una predisposizione alla pazzia. Non sono dunque mai troppe le precauzioni da prendersi per evitare di respirare quel gas, e bisogna sbrigarsi, quando una persona è asfissiata, a trarla via dal luogo dov'è, per portarla all'aria aperta. I dolori di capo, i disturbi che talvolta si provano nelle stanze troppo ermeticamente chiuse o troppo fortemente riscaldate, provengono dal fatto che l'aria assorbita è surrogata dall'acido carbonico.

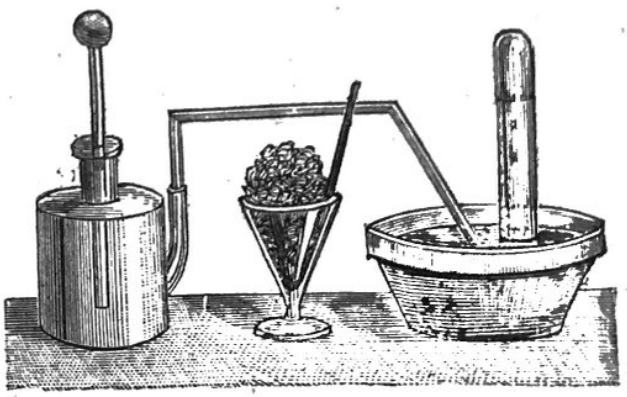


Fig. 45. — PREPARAZIONE DELL'ACIDO CARBONICO.

Non pertanto quest'acido produce gli effetti i più variati ed anche i più opposti sul sistema nervoso; perchè talora produce spasimi violenti, tal altra sembra che immerga le facoltà cerebrali in una completa atonia. È quasi certo che i sacerdoti dell'antichità determinavano mediante il gas acido carbonico le convulsioni delle pitonesse, cui, nel famoso tempio di Delfo, fra gli altri, spettava di pronunziare gli oracoli. Si assidevano sul sacro tripode, e il gas penetrando in esse per la via delle parti genitali, determinava le convulsioni, che svelavano la presenza del dio (fig. 46 a pag. 113). Un fatto strano si è, che mettendo una ferita recente in un'atmosfera di quel gas, si riesce a far cessare il dolore. Da alcuni anni, in taluni stabilimenti termali di Germania, specialmente a Marienbad, Carlsbad, Mannheim, Eger, Killengen, ecc., si è tratto partito da questa proprietà e si somministra il gas che scaturisce da quelle sorgenti sotto forma di bagni e di docce per dissipare i dolori reumatici.

L'acido carbonico è uno dei corpi i più diffusi nella natura. Durante la fermentazione dell'uva, esce dai tini dove si fa il vino una enorme quantità di questo gas che riempie le vinaje e può causare la morte del vignajuolo che vi penetra senza precauzione. Lo si trova quasi puro in molte grotte che offrono i paesi vulcanici e taluni terreni calcari, nelle miniere mal arieggiate, in fondo ai pozzi od alle cantine profonde, ecc. Già da gran tempo si sono osservati i suoi effetti perniciosi; nelle miniere, l'estinzione delle lampade, e i casi di asfissia che esso cagiona erano attribuiti dai Greci e dai Romani ad arie irrespirabili· ma la superstizione dei secoli successivi trasformò quelle arie in demoni. L'avvelenamento dei pozzi era anch'esso una credenza molto diffusa nel medio evo, e, ad ogni pagina della storia, leggiamo il racconto di carneficine di ebrei e di eretici, che senza dubbio non avevano altro motivo che alcuni casi d'asfissia prodotti dalla presenza dell'acido carbonico accumulato in fondo a taluni pozzi (fig. 41 a pag. 105).

Vi sono molte grotte che contengono dell'acido carbonico. Si cita la famosa *Grotta del Cane*, presso Pozzuoli, così chiamata perchè, da varii secoli, si fa servire un cane agli esperimenti. In tutti i paesi vulcanici è così; in Alvernia s'incontra dappertutto l'acido carbonico.

A 3 chilometri da Clermont-Ferrand, a pochi passi dal parco dello stabilimento termale di Royat, esiste una grotta pittoresca a vedersi, sul cui ingresso si legge sopra un cartellino rosso: *Fenomeno naturale simile a quello della Grotta del Cane, presso Napoli*. Questa grotta si chiama di Saint-Mart. È bellissima (fig. 44 a pag. 109), è larga 18 metri, profonda 8, ed alta 10; è una escavazione praticata in gran parte nella lava delle ceneri del vulcano di Gravenoire che sta a piombo di Royat. Quella grotta è senza dubbio più importante di quella di Napoli, che ha già attirato tanti visitatori e toristi; a Pozzuoli, l'antro non ha che 1 metro di larghezza sopra 1 e mezzo di altezza e 3 metri di profondità. D'altra parte i fenomeni osservati sono identici a Pozzuoli ed a Royat, ma più meritevoli di curiosità a Royat, a motivo appunto delle grandi dimensioni della grotta.

Chiunque vi penetrasse senza precauzione e vi soggiornasse, sarebbe sicuro di non uscirne più. Si narra che, in un giorno di bufera, un ubbriaco, che passava per caso, trovò la grotta sulla sua strada e vi entrò per mettersi al coperto; sedette sopra un masso, e il giorno di poi lo trovarono cadavere. L'autorità fece murare l'ingresso di quell'antro. Dal 1875 in poi, un custode è preposto alla vigilanza della grotta, e guida i forestieri che vanno a farvi degli esperimenti. Infatti, l'atmosfera ne è irrespirabile, e, per poco che uno si corichi, non tarda ad essere colto dall'asfissia. In certe epoche, l'atmosfera irrespirabile invade quasi tutta la grotta e sarebbe imprudenza penetrarvi. Questa proprietà asfissiante che possiedono le grotte di Pozzuoli e di Royat, non è, del resto, isolata. In molti paesi vulcanici si trovano antri pieni di gas mefitico. A Clermont e nei dintorni, molte cantine sono talvolta invase da gas pericolosi. Il fenomeno è noto sino dall'antichità. La grotta di Royat è stata descritta sino dal 1787 da Legrand nel suo *Viaggio in Alvernia*. Per quanto concerne la grotta di Pozzuoli, Plinio ha scritto: « Ivi è un punto d'onde esalano emanazioni mortali. »

La causa di questo fenomeno che sparse un tempo lo spavento fra quelli del

Fig. 46. — Si assidevano sul sacro tripode, e il gas tpenerando in esse....

paese, è semplicissima. Infatti, dalle fessure della roccia vulcanica si sprigiona una notevole quantità d'*acido carbonico;* questo gas, molto più pesante dell'aria, si accumula in fondo alla grotta, come farebbe dell'acqua che filtrasse dagli interstizii della roccia. Quando la grotta fosse ermeticamente chiusa, tutta la cavità si empirebbe e sarebbe affatto impossibile penetrarvi senza apparecchi speciali. Ma l'antro non essendo chiuso che da una porta mal connessa, il gas sfugge continuamente dall'interno all'esterno e lo strato asfisiante non si eleva oltre $1^m,40$. Esso è del resto molto disuguale. Nel fondo, ha $1^m,40$, nel mezzo circa $0^m,60$, e all' ingresso $0^m,50$. In certi giorni, l' altezza dello strato di acido carbonico aumenta; talvolta, all'opposto, diminuisce sensibilmente al segno di non oltrepassare pochi centimetri. Questo è un effetto di pressione barometrica e di temperatura. Una temperatura elevata ed un abbassamento barometrico agevolano lo svolgimento del gas dalle fessure della roccia; una temperatura bassa ed un inalzamento del barometro mantengono il gas nelle profondità e la sorgente d'acido carbonico ne emette in pochissime quantità. L'altezza dello strato varia dunque continuamente. La guida può anche servirsi delle variazioni d'altezza del gas nella grotta per predire a colpo sicuro i cambiamenti del tempo, gli uragani e le tempeste.

Dovunque il terreno è stato sconvolto dalle commozioni vulcaniche si trovano comunicazioni sotterranee profonde; le acque minerali scaturiscono da quelle fessure e travolgono fino alla superficie i materiali solidi ed i gas accumulati nella profondità della scorza terrestre. L'acido carbonico è certamente il gas che più comunemente trascinano seco le acque minerali, esso si trova in una quantità enorme. Laonde si è certi di trovare grandi sprigionamenti d'acido carbonico in tutte le regioni in cui abbondano le sorgenti termali. In tutta l'Alvernia, l'acido carbonico si sprigiona più o meno dal suolo.

I fenomeni della grotta Saint-Mart sono singolarissimi. Un cane tenutovi in fondo si dibatte e cade asfissiato; basta esporlo rapidamente all'aria sana esterna per richiamarlo alla vita. A Pozzuoli, lo stesso cane ha servito agli esperimenti per più anni; vi si era rassegnato e pareva non se ne trovasse male. La lampada che illumina i visitatori brilla benissimo a $1^m,80$ dal suolo, ma quando la si abbassa lentamente, la si vede mandare una fiamma fuligginosa, pochi altri centimetri più giù, e si spegne. Inoltrando con precauzione con un cerino acceso, ogni pericolo sparisce per l'esploratore; basta mettere il lume a livello del collo; appena lo si vede spegnersi, è segno che si è raggiunto lo strato asfissiante. L'acido carbonico può attingersi e travasarsi come l'acqua. Se ne empie il cappello nel fondo della grotta, si porta pian piano fuori dall'antro, lo si versa sopra una candela, e questa immediatamente si smorza. Un grazioso esperimento è quello delle bolle di sapone. Le bolle scendono lentamente sino allo strato del gas, e si assidono, per così dire, sulla superficie gasosa; galleggiano sullo strato di acido carbonico come un tappo di sughero sull'acqua. Le si vedono girare per la grotta come sospese e dirigersi adagio adagio verso la porta d'ingresso. Lo strato di acido carbonico essendo più elevato in fondo che all' ingresso, havvi necessariamente una corrente gasosa dal fondo verso l'uscita. Il fumo dei sigari si

distende pur esso sulla superficie del gas e rende visibile il piano di separazione dell'acido carbonico e dell'aria.

Quando si entra nella grotta Saint-Mart, non si prova alcuna sensazione sgradevole. Nondimeno, quando si rimane un po' a lungo in fondo, per esaminare, per esempio, da vicino le pareti di lava e di trachite, si prova una specie di soffocamento. Se il visitatore evita di respirare e si abbassa in guisa da tuffare il capo nello strato di acido carbonico, egli prova una specie di pizzicore agli occhi e sente il sapore aspretto dell'acido, quasi come quando ci collochiamo al disopra di un bicchiere nel quale si faccia zampillare dell'acqua di seltz. Se allora respira con precauzione lo stordimento è rapido. Il cuore gli batte con forza, si sente soffocare, tosto senza accorgersene, rialza la testa e corre in fretta verso la porta. L'uomo è rovesciato rapidamente da tre o quattro inspirazioni di acido carbonico. Nessuna parte dell'organismo è lesa, ben inteso, e ricondotto che sia all'aria pura, il soggetto riprende immediatamente i sensi. Gli animali restano asfissiati per un tempo più o meno lungo, secondo la loro specie.

La grotta di Saint-Mart ha un' importanza eguale se non maggiore, di quella della grotta del Cane. Ma non ci sarebbe modo di trarne miglior partito di quel che non lo si faccia oggi col ripetere dinanzi a dei toristi alcuni esperimenti classici di chimica elementare? Una sorgente sì importante di acido carbonico potrebbe essere utilizzata a usi medici. Il gas, a Napoli, è saturo di acqua; a Royat, è quasi asciutto, od almeno mescolato a pochissimi vapori di acqua. Ora, l'acido carbonico sembra che eserciti una salutare influenza in talune malattie; alcune inalazioni moderate e continue di quel gas sembrano aver prodotto ottimi effetti nelle malattie delle vie respiratorie. A Vichy, in ispecial modo, si incominciano a mettere in pratica su vasta scala i bagni di acido carbonico.

Il soggetto si colloca in una vasca bell'e vestito. Il gas è condotto per mezzo di un tubo di cauciù in fondo alla vasca. L'acido carbonico empie il recipiente e trabocca; ma siccome il capo è molto al disopra della vasca. non c'è alcun pericolo di asfissia. In Germania, come abbiamo già detto, fureno erette alcune sale d'inalazione nelle quali si fa respirare agli ammalati dell'acido carbonico mattina e sera. Sarebbe facilissimo dare anche alla grotta Saint-Mart un' utile destinazione. Già alcuni bagnanti, affetti da malattie di petto, ci vanno mattina e sera a farvi alcune inspirazioni, ed è accertato che se ne trovano sempre sollevati.

L'origine dell'acido carbonico nell'atmosfera risiede in molte cause; i vulcani ne spandono continuamente nell'aria; da talune acque minerali, quali quelle di Seltz e di Pouguez, stracariche di quel gas, se ne svolge continuamente; infine, come lo abbiamo visto, ne esce dalle fessure del suolo. Inoltre, tutti i nostri sistemi di riscaldamento e d' illuminazione, tutte le decomposizioni di materie organiche, le fermentazioni e la respirazione degli animali (22 litri a un dipresso per uomo e per ora) ne sono una copiosa sorgente.

La composizione dell'acido carbonico è di somma importanza; essa serve di base all'analisi delle materie organiche.

La si determina più facilmente per mezzo della sintesi che dell'analisi.

Questa sintesi si fa in una guisa facile e pronta mediante un matraccio di vetro *A* (fig. 47) guarnito di un bocciuolo *B* che porta un robinetto che può essere svitato. Si salda un filo di platino terminato da una piccola capsula *D*, dello stesso metallo, nella quale si mette un pezzetto di carbone di legno scaldato di recente alla temperatura del rosso bianco; si invita il robinetto e si fa il vuoto per riempire poscia il pallone di ossigeno, quindi si chiude il robinetto. Allora si scalda un poco il pallone, e si apre per un istante il robinetto per farne uscire una piccola parte di gas, dopo di averlo immerso nel mercurio; il gas, nel raffreddarsi scema di volume, ed il mercurio sale nel collo appena che si apre il robinetto, il quale non si richiude che quando il raffreddamento è completo; il mercurio deve essere salito a circa la metà della lunghezza del collo. Allora si espone il carbone che è nell'interno della boccia al foco di una lente *L*, che determina la sua combustione; ovvero la si produce per mezzo di una pila: quella combustione continua quindi di per sè stessa; quando è finita, si lascia raffreddare il pallone per portarlo nel bagno di mercurio, procurando di disporlo in guisa che il livello esterno sia lo stesso che quando si è fatto penetrare il mercurio, allo scopo di avere la stessa pressione; allora si apre il robinetto, e si vede che il livello del mercurio non cambia nell'interno del pallone. È manifesto che il volume del gas acido carbonico formatosi è uguale a quello del gas ossigeno che lo ha prodotto; dunque se ne può dedurre e la sua costituzione e la sua composizione, perchè si conosce la densità dell'ossigeno, quella dell'acido carbonico e per conseguenza il peso di ciascuno di essi; la differenza rappresenta il peso del carbonio.

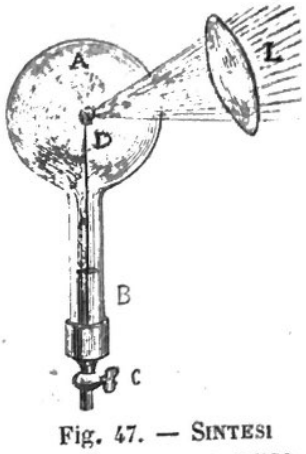


Fig. 47. — SINTESI DELL'ACIDO CARBONICO.

Se, dalla densità dell'acido	1,529
Si sottrae la densità dell'ossigeno	1,106
Resta	0,423

Il che dà per la composizione dell'acido carbonico in centesimi:

Carbonio	27,6	100
Ossigeno	72,4	

Un celebre esperimento di Dumas a Stas fissa anche più esattamente la composizione dell'acido carbonico. L'apparecchio che ha servito a quegli abili chimici si compone (fig. 48) di un tubo di porcellana *BC*, nel quale si mette una navicella di platino *A* destinata a ricevere la grafite ed il diamante che si vuole abbruciare. Quel tubo è disposto in un fornello, che permette di elevare la temperatura del tubo ad un forte calore rosso; si fa passare in quel tubo l'ossigeno contenuto in una bottiglia *D*, dove si fa arrivare una corrente lentissima di acqua di calce, proveniente dal vaso *E*; l'ossigeno passa attraverso un tubo *FG*, che contiene nel suo primo terzo della pietra pomice bagnata con una dissoluzione di potassa; nel mezzo, della potassa solida in pezzi; nell'ultimo terzo, della pietra pomice impregnata d'acido solforico; queste tre sezioni sono separate da strati di *asbesto*. In coda a quel tubo

orizzontale si è disposto un tubo *H*, che contiene della pietra pomice imbevuta d'acido solforico concentrato. La potassa ha assorbito l'acido carbonico, che avrebbe potuto trovarsi nell'ossigeno; l'acido solforico ha disseccato completamente il gas prima del suo arrivo nel tubo *BC*. Siccome è difficile evitare con sicurezza la formazione di una quantità più o meno sensibile d'ossido di carbonio, il gas, uscendo dal tubo di porcellana, attraversa un tubo di vetro *JK* che contiene dell'ossido di rame scaldato al rosso prima che incominciasse la operazione; l'ossido di carbonio che ha potuto formarsi vi si trasforma in acido carbonico, che si aggiunge a quello che si è prodotto. Il gas, sempre misto a un poco d'ossigeno, passa in un tubo *L*, che contiene della pietra pomice bagnata d'acido solforico e destinata a trattenere l'acqua che avrebbe potuto derivare dal prosciugamento dei tappi per mezzo del calore; di là, attraversa un tubo a bolle *M*, che contiene una dissoluzione concentrata di potassa; poi altri due tubi *N* ed *O*, che contengono della pietra pomice alcalina; quindi, un altro tubo *P*, pieno di pietra pomice acida che

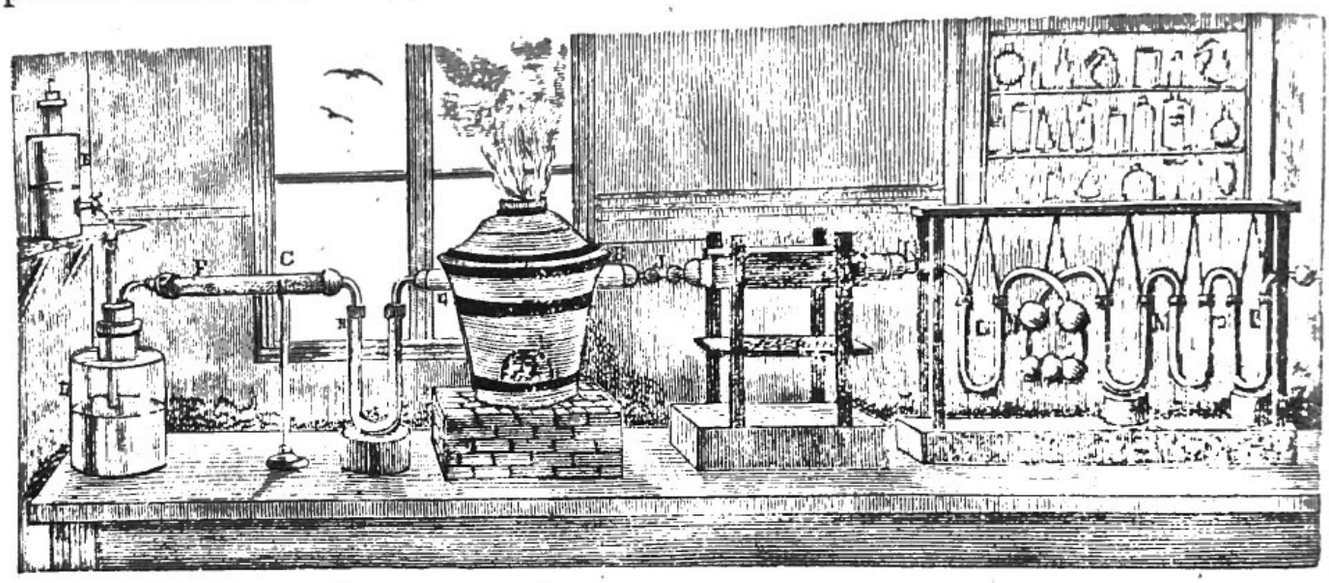


Fig. 48. — Sintesi dell'acido carbonico (Dumas e Stas).

trattiene l'acqua che potrebbe essere travolta da dissoluzioni alcaline; finalmente un ultimo tubo *R*, nel quale è stata messa della potassa in polvere grossa, che impedisce all'acqua igrometrica ed all'acido carbonico dell'aria di andare a turbare i risultati. Si fa passare la corrente d'ossigeno lentamente, in quantità tre o quattro volte maggiore di quel che sarebbe necessario per abbruciare la quantità di carbonio contenuta nella navicella di platino; si lascia raffreddare il fornello lentamente, poi si surroga la corrente di ossigeno per mezzo di una corrente d'aria, perchè le pesate, prima e dopo l'esperimento, si trovino nella stessa condizione. Si è pesato esattamente, da una parte, il saggio che si doveva bruciare; dall'altra, i tubi *M, N, O, P*, insieme prima dell'esperimento; l'eccedente del peso che vi si trova rappresenta esattamente la quantità d'acido carbonico che risulta dalla operazione.

In conseguenza di questi esperimenti è stato osservato che la composizione dell'acido carbonico è:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Carbonio} \ldots 27,27 \\ \text{Ossigeno} \ldots 72,73\end{array}\right\} 100, \text{ il che equivale a } \left.\begin{array}{l}6 \\ 16\end{array}\right\} 22$$

Gli usi dell'acido carbonico sono molti. Disciolto in un liquido, gli dà un sapore piccante e gradevole; è desso che rende spumante il sidro, la birra e il vino di Champagne; laonde viene introdotto artificialmente in un gran numero di liquidi per dar loro press'a poco il gusto dei prodotti naturali. Le limonate gasose e le acque di seltz sono in tal guisa fabbricate con esso. Abbiamo già indicato nella *Fisica* come si effettui la fabbricazione industriale di questa ultima bevanda. Per prepararne piccole quantità per uso domestico, si fa uso sopratutto dell'apparecchio Briet (fig. 49) composto di due vasi di vetro *a* e *b;* nel vaso inferiore si mette una miscela di acido tartarico (18 grammi per un litro di acqua) e di bicarbonato di soda 21 grammi; si chiude quel vaso con un cilindro vuoto di stagno, attraversato da un tubo che termina inferiormente mediante una specie di pomo da inaffiatojo. Si rovescia il vaso *a* così chiuso, e lo si invita col vaso *b* pieno di acqua; si rivolta l'apparecchio: l'acqua bagnando la miscela determina la reazione dell'acido tartarico sul bicarbonato di soda; si produce una viva effervescenza; l'acido carbonico attraversa i forellini aperti nel cilindro di stagno che separa i due vasi e va a disciogliersi nell'acqua del vaso *b*. Se quell'acqua contenesse dei siroppi, si avrebbe della limonata gasosa. Un robinetto laterale *i* permette al liquido di sgorgare.

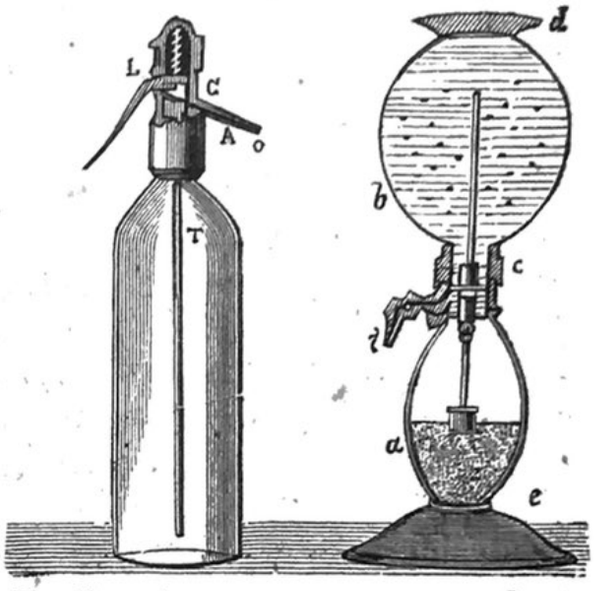


Fig. 49. — Apparecchio per acqua di Seltz

Si adopera eziandio l'acido carbonico che risulta dalla combustione del coke, per la preparazione della cerussa.

Finalmente l'acido carbonico dell'atmosfera forma le parti verdi dei vegetali, sotto l'influenza della luce solare; di più una massa enorme di animali inferiori, che vivono in mezzo alle acque dolci e salate, quali i molluschi in guscio, i ricci, i crostacei, si ricoverano in un involucro calcare, la metà del quale almeno è formata d'acido carbonico, introdotto nell'organismo sotto la forma di carbonato di calce.

Ossido di carbonio (CO = *14; in volume = 2; densità = 0,967*). Fu ancora Priestley quegli che scoprì l'*ossido di carbonio*. Ma il merito della sua scoperta deve essere molto diminuito, ove si consideri che lo scienziato inglese dovette, come lo dice egli stesso, piuttosto al caso che ad un'idea preconcetta quella scoperta come anche le altre molte che formano la sua gloria. Quando si leggono, osserva molto giustamente Hœffer, le *Osservazioni ed esperienze* di Priestley su diverse specie d'aria, sembra che lo scienziato inglese sia, in realtà, il padre della chimica moderna, e che Scheele e Lavoisier non siano che degli ingrati discepoli. Ma si cambia di opinione quando si paragonano i lavori di quei chimici fra loro, e si osserva che Priestley non rendeva agli altri la giustizia che avrebbe voluto fosse resa a lui. In mezzo alla ricchezza dei fatti di cui erasi circondato, sbagliò strada, mentre Lavoisier e Scheele hanno ricostruito l'edifizio della scienza con materiali che, nelle sue mani, sarebbero forse rimasti sterili.

L'*ossido di carbonio,* la cui proprietà e composizione sono state determinate nel 1802 da Cruikshank, è un gas incoloro, inodoro, insipido; il calore e la elettricità non hanno alcuna azione sovr'esso; è pochissimo solubile nell'acqua; a 0°, un litro d'acqua non ne discioglie che 35^{cc}; è infiammabile e brucia con una fiamma turchina caratteristica; non alimenta la respirazione degli animali, ma è anzi molto velenoso. Nell'asfissia per effetto della combustione del carbone in una stanza chiusa, mezzo che i disperati adoperano spesso per uscir di vita (fig. 50 a pag. 121), non è l'*acido carbonico* che uccide, ma l'*ossido di carbonio,* prodotto dalla ossidazione incompleta del combustibile. F. Le Blanc ha dimostrato, in uno studio rimasto celebre, che un cane muore avvelenato, per effetto dell'ossido di carbonio, in una miscela prodotta dalla combustione del carbone e contenente soltanto 0,54 per 100 o 1/185 d'ossido di carbonio. Claudio Bernard ha fatto vedere che l'ossido di carbonio si unisce coi globuli rossi del sangue, dimodochè un volume di ossido di carbonio si sostituisce ad un volume uguale d'ossigeno. I globettini non hanno più la loro provvista normale e l'asfissia sopragiunge. N. Gréhant, nel 1877, dimostrò per mezzo di esperimenti nuovi, che la proporzione di ossido di carbonio diluito nell'aria può essere ancora diminuita di molto, e ciò non ostante gli effetti tossici sono sempre da temersi. Da quegli esperimenti, Gréhant conclude questo risultato importante a menzionarsi, cioè che l'uomo o l'animale costretto a respirare per una mezz'ora in un'atmosfera che contenga soltanto 1/779 d'ossido di carbonio assorbe quel gas in quantità bastante, perchè la metà circa dei globuli rossi combinati con l'ossido di carbonio diventi incapace di assorbire l'ossigeno. Quando l'atmosfera contiene 1/1449 soltanto d'ossido di carbonio, un quarto circa dei globuli rossi del sangue si combina con quel gas.

Queste conseguenze sono di una certa gravità per quelli che non hanno alcun desiderio di andarsene da questo mondo tutto ad un tratto; esse fanno veder chiaro il notevole inconveniente che presenta per la pubblica salute la vicinanza di un focolare di carbone e l'uso di alcune stufe, e specialmente scaldini o bracieri. Non havvi combustione incompleta senza produzione di ossido di carbonio, e la combustione è di rado perfetta:

$$CO^2 + C = CO + CO = 2\,CO.$$

Dunque non è mai troppo raccomandato l'uso di una ventilazione ragionevole nei luoghi abitati e in tutte le stanze dove è indispensabile servirsi di focolari per gli usi domestici.

A questo proposito, dice il signor di Parville, non possiamo schermirci di domandare se talune malattie, molto comuni nei fumatori, abbiano per unica origine gli effetti della *nicotina.* Accade spesso che i sigari si fumano male, e, anche quando si fumano bene, deve prodursi in moltissimi casi dell'ossido di carbonio: e, infatti, se ne è accertata la presenza nei prodotti della combustione del tabacco. Quell'ossido di carbonio, per quanto in minima dose, deve agire sfavorevolmente sui globuli sanguigni e, a lungo andare, finire per determinare disturbi più o meno pronunziati. Questi effetti, poco osservati quando si fuma all'aria aperta, aumentano notevolmente quando molti fumatori restano chiusi in una stanza poco ventilata. Giova indicare questa

molto verosimile azione del gas tossico per eccellenza sui globuli del sangue. Le anemie, dette *narcotiche*, i disturbi cardiaci detti *narcotici*, ecc., potrebbero benissimo risultare in gran parte dall'intossicamento della economia per effetto dell'ossido di carbonio. Dunque non è mai troppo raccomandata la

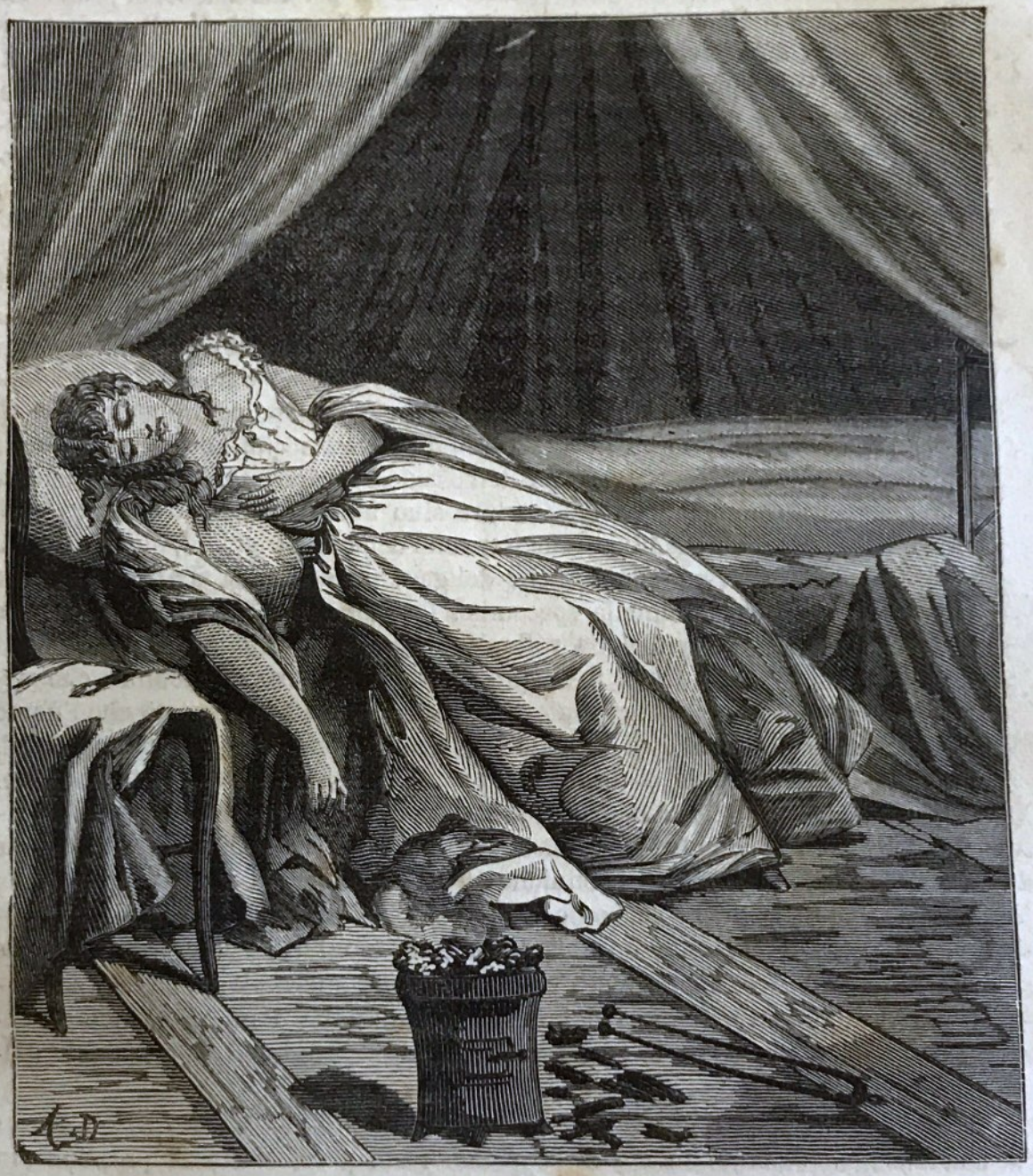


Fig. 50. — Nell'asfissia per effetto della combustione del carbone e l'ossido di carbonio quello che uccide.

prudenza agli anemici, alle persone indebolite, che talvolta fumano senza alcun riguardo. Sarebbe al certo inutile domandar loro di abbandonare la sigaretta od il sigaro, ma si deve almeno consigliar loro di non fumare che con la maggior circospezione.

Nondimeno, siccome la natura ha sempre collocato, nelle sostanze le più tossiche, un principio benefico, i medici si sono occupati di sapere se l'*ossido di carbonio* non potrebbe essere utilizzato in talune circostanze, e, secondo molti valenti scienziati, esso è talvolta un *anestesico* prezioso. Si è studiata la sua azione, e si è stabilito che, quando lo si dà per inalazione, si producono quattro periodi: 1.° un periodo prodromico; 2.° un periodo di eccitazione contradistinta da convulsioni e contrazioni; 3.° un periodo anestesico, caratterizzato dalla soppressione parziale e poi totale della sensibilità; 4.° un periodo di risveglio o di morte. La morte subitanea può accadere in due minuti, come per effetto del cloroformio. Su venticinque esperimenti, non avvenne che una sola volta; il che darebbe a pensare che l'ossido di carbonio è meno pericoloso a respirarsi di quel che dapprima non si creda, sopratutto, se lo si respira mescolato all'aria atmosferica. Alcuni esperimenti hanno dimostrato che l'uomo può essere sottomesso con prudenza a quelle inalazioni. Operando su dei conigli e dei piccioni si è accertata la innocuità del gas e la sua azione anestesica, analoga a quella del cloroformio e dell'etere. Un animale può essere anestesiato più volte di seguito, ed esso si rimette, dopo ogni esperimento, prontamente e completamente. Questa prova può essere ripetuta per più giorni, sopra lo stesso animale, senza che la sua vita ne sia compromessa. Sottomesso all'azione dell'ossido di carbonio, l'animale piomba in un'anestesia completa, che può andare sino alla morte apparente; insensibilità, abbandono delle membra, rallentamento della respirazione; si può prolungare questo stato continuando l'azione del gas; ma se non la si arresta quando l'anestesi è completa, l'animale soccombe. La morte può essere dolorosa, con grida e convulsioni; il più delle volte è dolce. Il passaggio dal sonno alla morte è insensibile; si ferma il respiro; l'ossido di carbonio sembra che uccida paralizzando i muscoli respiratorii. L'osservazione ha accertato che l'uomo può sopportare senza morire l'azione dell'ossido di carbonio. Negli alti forni, dove l'ossido di carbonio è adoperato per talune operazioni metallurgiche, secondo il metodo di Ebelmen, si sono visti operai colpiti da asfissia subitanea, tornar in sè dopo pochi minuti. Il 31 dicembre 1856, il dottor Leone Coze, aggregato ad una delle cliniche dell'Università di Parigi, adoperò la doccia uterina d'ossido di carbonio, sopra una donna affetta di cancro ulcerato della matrice, e curata inutilmente con injezioni di acido carbonico. Sette docce di ossido di carbonio sono state applicate successivamente. L'ammalata provò alcune vertigini; i dolori furono mitigati; l'injezione non fu seguita da emorragia, come lo si aveva osservato quando si faceva uso dell'acido carbonico.

Sottoposto alla pressione di 300 atmosfere a — 29°, l'ossido di carbonio si condensa, nell'istante in cui si sopprime tutto a un tratto la pressione, in una nebbia che risulta dalla liquefazione. È un corpo neutro; non ha alcuna azione sulla tintura di tornasole, non intorbida l'acqua di calce. Non differisce dall'*azoto* se non perchè è combustibile. Ad una temperatura altissima, si dissocia e dà carbone ed acido carbonico: $C^2O^2 = CO^2 + C$. Si combina in volume uguale al cloro per formare il gas *ossicloruro di carbonio*. Ma a contatto con una soluzione concentrata di potassa a 100° in una boccia suggellata, dà dell'*acido formico*: $C^2O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3$. La sua proprietà

chimica caratteristica è la sua azione sull'ossigeno a temperatura elevata. L'ossido di carbonio, sprigionando una grande quantità di calore nel combinarsi con l'ossigeno (14 chilogrammi producendo acido carbonico svolgono 34 100 calorie), riduce la maggior parte degli ossidi al rosso e li riconduce allo stato metallico, passando esso stesso allo stato di acido carbonico. Questo atto chimico si chiama *riduzione*. È l'inverso della combustione; invece di aggiungere dell'ossigeno, ne detrae; *disabbrucia,* per così dire, il corpo bruciato. Questa proprietà dell'ossido di carbonio è di un'alta utilità nella industria metallurgica. Il carbone che si mescola al minerale non serve semplicemente a provocare la fusione del metallo mediante il calore che sviluppa, ma compie eziandio un ufficio senza del quale il calore resterebbe inefficace. Nel minerale, infatti il metallo non è solo; il più delle volte è combinato con l'ossigeno, che vi è allo stato di *ossido,* dimodochè il primo effetto del trattamento che gli si fa subire dev'essere quello di togliergli il suo ossigeno. Allora il carbone interviene come sorgente di calore, il ferro spogliato del suo ossigeno entra in fusione; ma il calore solo sarebbe impotente a estrarre il metallo dal suo minerale. Per disossidare quel minerale e far comparire il ferro con le sue qualità di metallo, ci vuole l'intervento di un corpo riduttore, e questo è l'ufficio dell'ossido di carbonio, formato dall'acido carbonico nell'attraversare gli strati incandescenti del carbone.

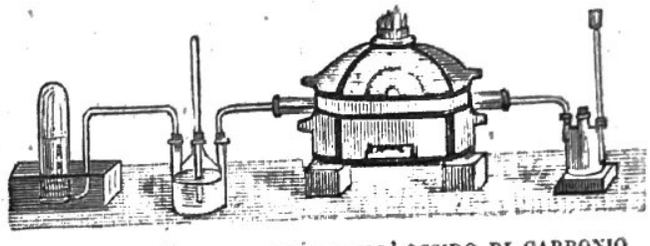


Fig. 51. — PREPARAZIONE DELL'OSSIDO DI CARBONIO PER MEZZO DEL CARBONE.

Si può ottenere il gas ossido di carbonio con moltissimi metodi. Lo si ottiene arroventando una miscela di ossido di zinco e di carbone in una storta di gres; e questo è precisamente il modo con cui lo ha scoperto Priestley. La reazione semplicisima è: $ZnO + C = Zn + CO$. Si può eziándio prepararlo con lo scaldare del carbone in un tubo di gres o di porcellana (fig. 51) e col far passare nel tubo una debole corrente di gas acido carbonico che si sprigiona da una bottiglia. La reazione è $CO^2 + C = 2CO$. Siccome poi una parte dell'acido carbonico sfugge sempre alla reazione, si fa passare il gas in una bottiglia contenente una dissoluzione di potassa o di latte di calce che assorbe tutto l'acido carbonico. Si può eziandio scaldare in una storta di gres una miscela di carbonato di calce (principalmente del marmo) in polvere e di carbone di legno già calcinato prima; il carbone decompone l'acido carbonico del calcare quando la storta è arroventata; resta della calce caustica:

$$CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO.$$

L'ossido di carbonio così ottenuto non essendo mai puro, attesochè il carbone ritiene sempre una quantità più o meno grande di idrogeno che si mescola all'ossido di carbonio, Dulong ha consigliato di adoperare l'*acido ossalico,* o *sale d'acetosa,* miscela di *bi* e di *quadriossalato di potassa* e di trattarlo per mezzo dell'acido solforico concentrato. A tal uopo, si riscalda in un matraccio di vetro una miscela d'acido ossalico cristallizzato e di acido solforico concentrato (fig. 52). L'acido ossalico è uno di quegli acidi che non possono esistere senz'acqua o senza essere combinati con una base. Se dunque gli

si toglie o la sua acqua, o la base che è combinata con esso, diventa libero; ma al tempo stesso si decompone; allora la sua composizione è rappresentata da C^2O^3, che si suddivide in volumi uguali di acido carbonico CO^2 e d'ossido di carbonio CO. Si ha dunque una mescolanza di questi due gas soltanto, o assorbendo l'acido carbonico per mezzo di un alcali, calce spenta in polvere, o potassa in dissoluzione, contenuta in una bottiglia, si sprigiona l'ossido di carbonio solo e perfettamente puro. Ad 1 parte di acido ossalico cristallizzato, che contiene 3 equivalenti di acqua, si mescolano 5 parti di acido solforico concentrato, il che è molto più di quanto ne abbisognerebbe, perchè allora si adoperano circa $6\,^1/_2$ equivalenti d'acido solforico monoidrato per 1 d'acido ossalico. Adoperando un poco meno di metà di quella quantità, vale a dire 3 equivalenti d'acido solforico, si ha:

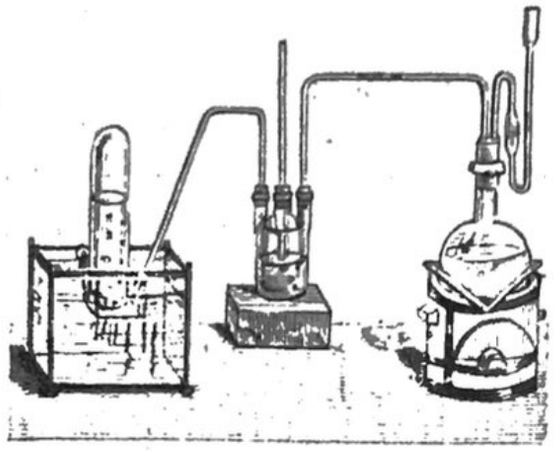


Fig. 52.
PREPARAZIONE DELL'OSSIDO DI CARBONIO PER MEZZO DELL'ACIDO OSSALICO.

$$C^2O^3,3HO + 3SO^3HO = CO + CO^2 + 3(SO^3,2HO).$$

In peso ciò dà, per la composizione dell'ossido di carbonio:

$$42{,}85\ \textit{carbonio} + 57{,}15\ \textit{ossigeno} = 100$$

e in volume 1 di vapore di carbonio e 1 d'ossigeno senza condensazione.

Per determinare la composizione dell'*ossido di carbonio* si introducono in un eudiometro di cristallo a pareti grossissime (fig. 53) 2 volumi di ossido di carbonio e 2 volumi di ossigeno; dopo il passaggio della scintilla elettrica, il gas si trova ridotto a 3 volumi. Si introduca allora una dissoluzione di potassa nel provino; essa assorbe 2 volumi d'acido carbonico, e lascia 1 volume di un gas che si riconosce essere dell'ossigeno. Dunque 2 volumi d'ossido di carbonio richiedono 1 volume d'ossigeno per trasformarsi in acido carbonico. Ora siccome l'acido carbonico contiene il suo volume d'ossigeno, ne risulta che l'ossido di carbonio contiene soltanto 1/2 volume di ossigeno. La considerazione delle densità permette di terminare l'analisi col determinare la quantità di carbonio.

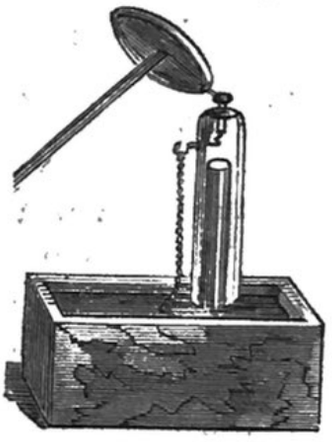


Fig. 53.
ANALISI DELL'OSSIDO DI CARBONIO.

Se dalla densità del carbonio 0,9674 si detrae la semi-densità dell'ossigeno 0,5529, resta 0,4145, che rappresenta la semi-densità del vapore di carbonio, laonde si può dire che 2 volumi di ossido di carbonio sono formati di 1 volume di vapore di carbonio e di 1 volume d'ossigeno senza condensazione, mentre l'acido carbonico contiene 2 volumi di ossigeno e 1 volume di carbonio condensati in 2 volumi.

L'*ossido di carbonio* si forma eziandio per mezzo del vapore d'acqua e del carbone incandescente. Si faccia passare il vapore di acqua, che bolle in una storta, attraverso un tubo pieno di carbone portato al calore rosso,

l'acqua si decomporrà al contatto di quel carbone; il suo ossigeno forma col carbonio dell'ossido di carbonio, il suo idrogeno resta libero: $HO+C=CO+H$. Inoltre, secondo le condizioni della temperatura, può formarsi dell'acido carbonico: $2HO+C=CO^2+2H$. Finalmente il carbonio può parzialmente combi-

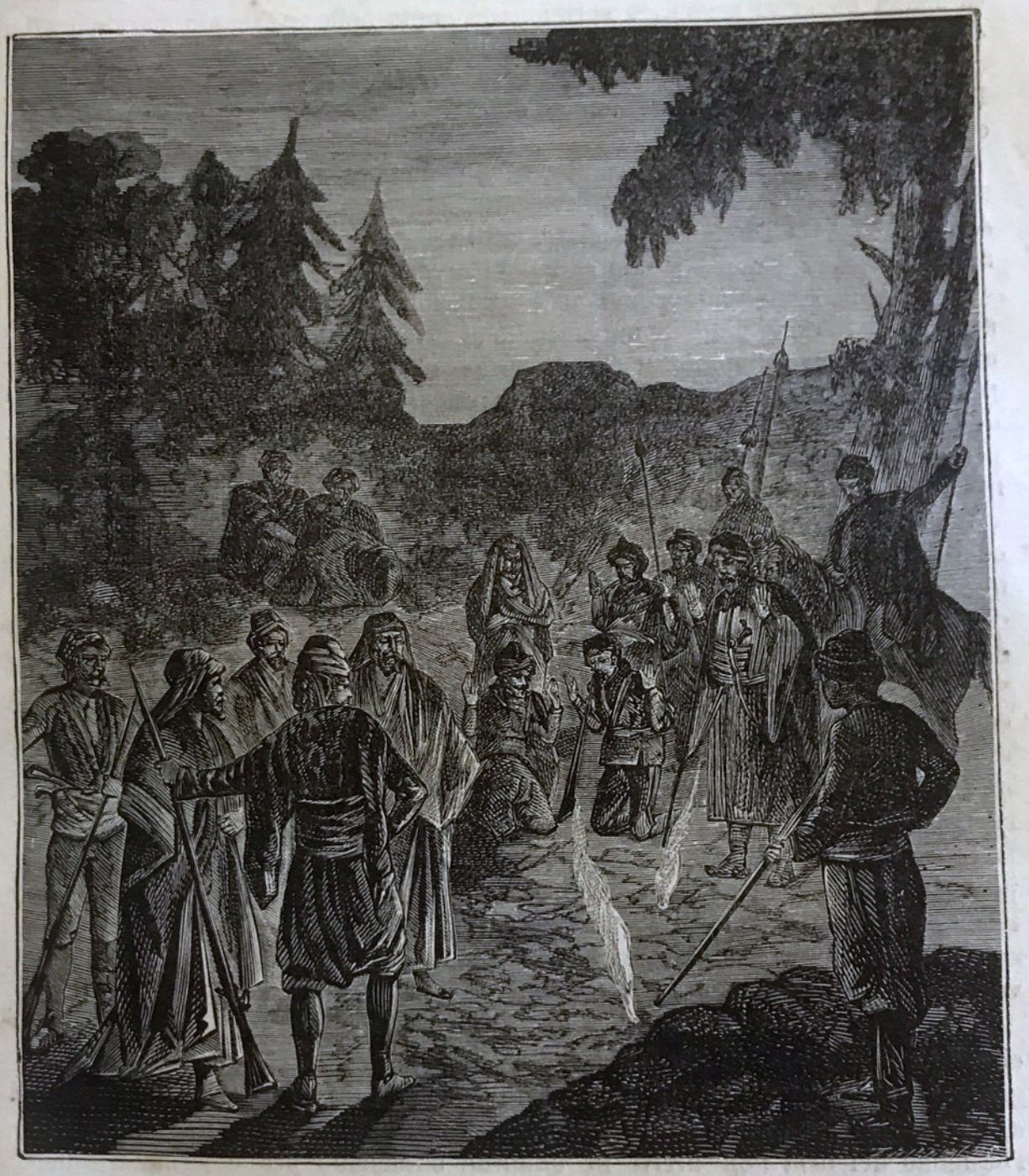


Fig. 54. — Ateschsah (casa del fuoco), presso Baku, sulle rive del mare Caspio.

narsi con l'idrogeno e formare un *carburo d'idrogeno,* gas infiammabile. Nessuno di quei tre gas combustibili ha un potere illuminante sufficiente per le applicazioni; ma, ove si faccia passare la massa gasosa attraverso un liquido ricco di carbonio, attraverso della benzina, per esempio, lo si impregna di vapori carburati che gli comunicano il potere illuminante. Laonde l'acqua,

decomposta per mezzo del carbone incandescente, può essere adoperata per la illuminazione.

La decomposizione dell'acqua per mezzo del carbone e la formazione dell'ossido di carbonio si dimostrano coll'immergere un carbone rosso sotto una campana piena di acqua. Si sprigionano molte bolle e salgono in cima alla campana. Dopo d'aver ripetuto più volte l'operazione, il gas raccolto nella campana brucia con la fiamma turchina che caratterizza l'ossido di carbonio. D'altra parte, esso contiene anche dell'acido carbonico, dell'idrogeno e del carburo d'idrogeno.

Questa produzione di gas combustibili per mezzo della decomposizione dell'acqua, mediante carbone incandescente, spiega perchè una piccola quantità d'acqua, versata sopra un braciere, attizza il fuoco invece di spegnerlo. Il fabbro asperge d'acqua il suo carbone per renderne più viva la combustione.

Da ciò si comprende come una troppo debole quantità d'acqua lanciata sopra le materie ardenti di un incendio aggravi il male fornendo alla combustione un nuovo alimento. Il fuoco non si spegne che allorquando si può disporre di un grande volume d'acqua. È prudenza eziandio ricordarsi che uno dei prodotti dell'acqua sopra il carbone ardente, è l'ossido di carbonio, e che, per conseguenza, ci sarebbe pericolo di morte per quegli che cercasse di domare un incendio in una stanza con un volume d'acqua insufficiente.

Composti idrogenati del carbonio. — Isomeria. — Sebbene l'idrogeno, combinandosi col carbonio, formi un numero quasi illimitato di combinazioni, questi due corpi possono combinarsi direttamente. La natura fornisce taluni di quei composti bell' e formati: gli uni, come i petrolii (*olii di sasso*), escono dal seno della terra; altri esistono nei vegetali, come il cauciù, le essenze vegetali (*essenza di trementina, di limone, di rosa,* ecc.). Un gran numero, come l'*etilene,* l'*acetilene,* la *benzina,* prendono origine nella decomposizione di materie organiche. Il chimico non può ottenerli che col decomporre per mezzo del calore delle materie di origine animale o vegetale, ricchissime di carbonio e d'idrogeno; ne ottiene altri mediante la decomposizione spontanea, la putrefazione delle stesse materie, ovvero col fare agire a caldo una base potente sopra taluni acidi organici, ovvero sostanze avidissime d'acqua, come l'acido solforico sull'alcool e suoi congeneri; altri ancora sono estratti da combustibili lasciati dall'antica vegetazione del globo, o da rocce che quella vegetazione ha impregnate dei prodotti della sua decomposizione.

Tutti i *carburi d'idrogeno* sono decomponibili, ad una temperatura sufficientemente elevata, in carbonio che si deposita, ed in idrogeno che si sprigiona. Tutti ardono con una fiamma illuminante, dando dell'acido carbonico e del vapore d'acqua. Quando sono ricchissimi di carbonio, può darsi che l'ossigeno dell'aria non arrivi in quantità sufficiente per determinare una combustione completa; allora l'idrogeno brucia per il primo, e una parte del carbonio resta nella fiamma dandole l'aspetto fuligginoso.

Sebbene i *carburi d'idrogeno* non differiscano gli uni dagli altri, dal punto di vista della loro composizione, che per le proporzioni relative dei loro elementi, sonvi fra essi, nelle loro proprietà fisiche o chimiche, delle differenze oltremodo notevoli; ce ne sono di liquidi, di solidi e di gasosi. Le loro applicazioni sono affatto diverse: gli uni spandono un soave profumo, gli altri

un odore pestilenziale. Inoltre, — e questo è uno dei fatti più singolari scoperti dalla scienza moderna, — taluni di quei *carburi d'idrogeno* contengono le stesse proporzioni di *carbonio* e di *idrogeno*, sebbene i loro caratteri, tanto fisici che chimici, siano differentissimi, ed anche talvolta del tutto opposti. Per esempio, l'*olio concreto di rosa* e il *gas tratto dal carbon fossile* contengono entrambi 4 di carbonio e 4 d'idrogeno; l'*essenza di cedro*, sì soave, e l'*essenza di cupaiba*, sì pestilenziale, sono parimente formate di 10 di carbonio e di 8 d'idrogeno; l'*essenza di trementina* e l'*essenza di ginepro* contengono 20 di carbonio e 16 d'idrogeno.

Il numero dei corpi semplici che presentano questa specialità d'avere con la stessa composizione chimica proprietà diverse, si accresce sempre più. Si chiamano *corpi isomeri*.

La differenza di disposizione molecolare può, infatti, modificare profondamente i caratteri chimici di un corpo, a tal segno che ci sarebbe quasi da credere di avere due corpi completamente diversi. Questo genere di modificazione ha ricevuto il nome d'*isomeria*. Si può giovarsi di questo fatto per sostenere l'opinione che la maggior parte dei corpi semplici non sono che modificazioni *isomeriche* di alcuni altri. L'*isomeria* può essere prodotta per effetto del calore, della elettricità, della luce. Il cambiamento operato nei corpi può talvolta sparire spontaneamente in capo a qualche tempo; in altri casi, quello stato è permanente, e non può essere cambiato da alcun processo; allora non si può dimostrare l'identità di due corpi che per mezzo dell'analisi. Quando lo stato isomerico cambia la forma di un corpo, quel cambiamento si mantiene anche nelle combinazioni che può produrre. Talvolta lo stato isomerico consiste in una condensazione delle molecole costituenti; allora l'equivalente aumenta nella stessa proporzione; ma le molecole costituenti sono sempre nello stesso rapporto fra loro.

Lo studio dei *carburi d'idrogeno* appartiene alla *chimica organica;* or dunque dobbiamo occuparci soltanto di due di essi importantissimi: il *protocarburo d'idrogeno* ed il *bicarburo d'idrogeno*.

Protocarburo di idrogeno ($C^2H^4 = 16$; *in volume* $= 4$; *densità, 0,559*). — Questo gas, chiamato eziandio *idrogeno protocarbonato*, o *gas delle paludi*, è incoloro, inodoro, insipido, pochissimo solubile nell'acqua ed affatto insolubile nell'alcool; è stato ultimamente liquefatto da Cailletet; esso brucia con una fiamma d'un bianco giallastro che illumina appena; spegne i corpi in combustione.

Misto con 2 volte il suo volume d'ossigeno, ove si faccia esplodere, si forma dell'acqua che si condensa, e dell'acido carbonico che rappresenta il terzo del volume di quella miscela:

$$C^2H^4 + 8O = 2CO^2 + 4HO.$$

Quando si fa passare una serie di scintille elettriche attraverso il *protocarburo d'idrogeno*, esso si decompone in idrogeno ed in acetilene:

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 6H.$$

Esso è parimente decomposto per mezzo del calore rosso in carbonio, che si deposita, ed in idrogeno.

Il cloro, messo a contatto con questo gas, vi si combina con esplosione, anche alla luce diffusa. Se si mettono 3 volumi di cloro con 1 di protocarburo d' idrogeno, si forma dell'acido cloridrico: il carbone si deposita. Se prima si mescola il cloro con dell'acido carbonico, e si fa arrivare lentamente quella mescolanza in una bottiglia piena di protocarburo d'idrogeno, si produce dell' acido cloridrico ed un cloruro di carbonio corrispondente a questo gas:

$$C^2H^4+8Cl=C^2Cl^4+4HCl.$$

In tal guisa il cloro agisce generalmente sopra i corpi di questa natura: toglie via l' idrogeno combinandovisi da una parte; dall' altra, si mette al suo posto; è ciò che dicesi *combinazione per mezzo di sostituzione.*

Il protocarburo d'idrogeno si trova in abbondanza nella natura; esso proviene dalla decomposizione spontanea delle materie organiche. È desso che costituisce i *fuochi naturali;* è desso che si sprigiona dalle *salse* (piccoli vulcani che non eruttano che fango), che si spande nell'interno delle miniere di carbon fossile, e che sfugge dal fango delle paludi.

In molte località, quali Pietra Mala, sulla strada da Bologna a Firenze; Barigazzo, presso Modena; la penisola d'Apceron, in Persia; le adjacenze del mar Caspio, la China, l'Indostan, Giava, gli Stati Uniti d'America, ecc., esce dalla terra, lentamente, ma in una guisa continua, un gas che talvolta s'incendia spontaneamente, il più delle fiate all'avvicinarsi di un corpo acceso, e produce fiamme alte da 1 a 2 metri, che il vento non può spegnere. Fra quelle fiamme, le une sono turchine, invisibili soltanto nel corso del giorno, le altre bianche, gialle o rossastre, visibili il giorno come lo sono quelle del legno o della paglia; spandono un odore leggermente soffocante ed un calore abbastanza forte per esser sensibile alla distanza di più metri. Il terreno circostante è come calcinato e non offre alcun vestigio di vegetazione. Nelle contrade dove esistono, si trae partito da quei fuochi naturali, adoperandoli alla cottura degli alimenti, alla calcinazione della pietra da calce, alla fabbricazione delle stoviglie, dei mattoni, ecc. Taluni di questi fuochi bruciano sino dai tempi più antichi; tali sono quelli del monte Chimera, sulle coste dell'Asia Minore, citati da Plinio e riconosciuti nuovamente, nel 1811, dal capitano Beaufort. Presso Cumana, i getti di gas escono dall'orifizio di caverne, ed Humboldt vide talvolta le fiamme inalzarsi a più di 30 metri. Ma è sopratutto intorno al mare Caspio, in ispecial modo presso Baku, che quei fenomeni si presentano in grande; la sorgente di fuoco di Baku, alla quale è stato dato il nome di *Atèschsah* (casa del fuoco), è l'oggetto di una venerazione sì profonda, che è stato costruito appositamente un tempio per mantenerla (fig. 54 a pag. 125). Gl'Indiani della setta dei *Parsi*, discendenti dai *Guebri* o *adoratori del fuoco*, preposti alla cura del tempio, fanno del gas un oggetto di commercio molto lucroso. Lo raccolgono in bottiglie o vesciche, e lo spediscono nelle lontane provincie della Persia e dell'Indostan. Siccome esso conserva a lungo la sua proprietà infiammabile, quella specie di prestigio mantiene la superstizione degli adoratori del fuoco allo stesso grado d'esaltazione. Il gas di Baku è idrogeno carbonato, misto a vapore di nafta e ad acido carbonico. D'altra parte, quasi dappertutto è accompagnato da bitume.

Quando il gas esce da terreni situati al disotto di acque stagnanti o di acque vive, esso brucia alla superficie del liquido, senza che questo partecipi menomamente a quel fenomeno. Tale è l'origine delle *fontane ardenti*, dei *fiumi infiammabili*, di cui gli antichi hanno parlato come di prodigi inesplicabili. Esistono agli Stati Uniti molte sorgenti infiammate, sopratutto presso Canandaigua, capitale della contea d'Ontario;

nella parte Nord-Ovest dello Stato di Nuova York, a Bristol ed a Middlesex, a dieci e a dodici miglia da Canandaigua. Il gas apparisce in piccole bolle, alla superficie dell'acqua, e non si infiamma che quando vi si avvicina del fuoco; ma, quando esce direttamente dal masso, dà una fiamma brillante e continua che solo possono spegnere le piogge torrenziali. È impossibile di vedere senza stupirne quel fuoco che

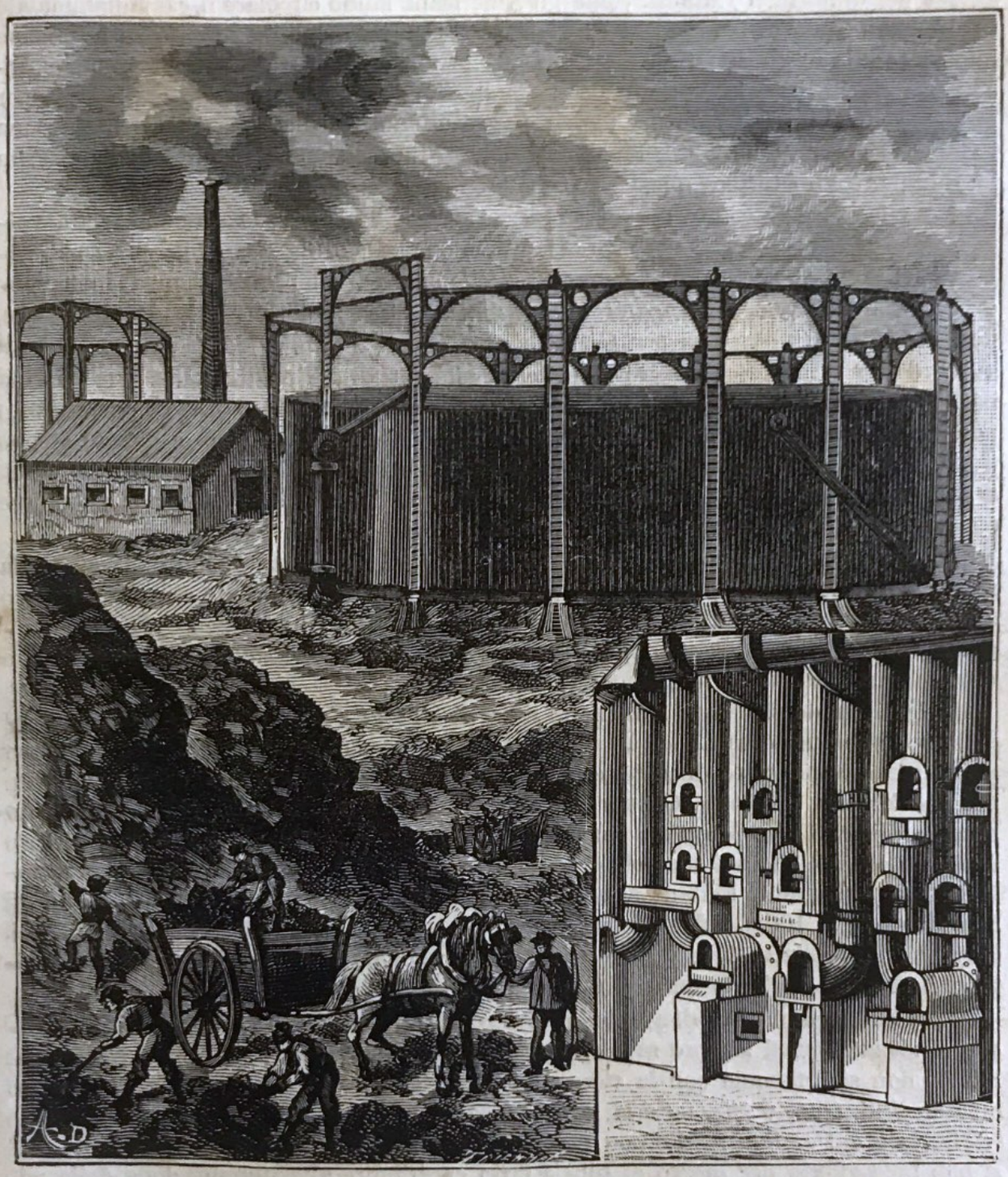


Fig. 55. — Non esiste officina più interessante da visitarsi di un'officina da gas.

corre sulle onde, come un tempo il fuoco greco. La vivace imaginazione dei Greci non avrebbe potuto a meno di prendere per il Flegetonte, il fiume dell'inferno, quei ruscelli americani con le loro onde infiammate. Gli abitanti che vivono in vicinanza a quelle sorgenti di gas hanno messo al loro orifizio dei legni traforati; l'altra estremità di quei legni va a por capo al focolare della loro cucina, e il fuoco fornito dal

gas basta per far cuocere i loro alimenti. Altri tubi conducono il gas nel parlatorio o sala di conversazione; la fiamma che ne esce dà una luce uguale a quella di quattro o cinque candele. Nei distretti di Yung-Hian e di Wei-Yuan-Hian, in China, esistono simili fuochi che escono da pozzi di acqua salata, sparsi in gran numero sopra un raggio di circa 5 miriametri, e che sono utilizzati dalle popolazioni industriose dei dintorni. I Chinesi, come gli Americani, fanno circolare il gas infiammabile in lunghe canne di bambù, e se ne servono per riscaldare e illuminare le officine impiegate allo scavo di pozzi salini, nonchè le vie dove si trovano quelle officine. Dicesi che quella illuminazione esista da tempo immemorabile. Era un gran passo per giungere alla illuminazione per mezzo di gas ottenuti mediante metodi artificiali; ma i Chinesi si sono fermati lì, e l'industria della illuminazione a gas, quale è praticata in Europa, è loro tuttora quasi sconosciuta.

Si è a lungo annoverata fra le *sette meraviglie* del Delfinato la sorgente, detta volgarmente *Fontana ardente,* che sgorga a 12 chilometri sud da Grenoble, presso il villaggio di Saint-Barthélemy. Il fenomeno che l'ha resa celebre consisteva in fiamme e fumo che uscivano dalle acque e che s' inalzavano molto in alto. Doubdan che, nel 1651, alla sua partenza per Gerusalemme, andò a quella sorgente, assicurò di aver veduto « la fiamma uscire dalla terra, alta più di tre piedi, come una fascina incendiata. » Ai nostri giorni quella sorgente ha perduto molto del suo maraviglioso; non è più dessa che desta la curiosità, ma il campo che ha vicino e d'onde escono tuttora, di tratto in tratto, dei chiarori giallastri. Scavando il suolo a poca profondità, si apre la via ad un gas infiammabile per mezzo del quale si possono incendiare materie leggiere, quali carte, trucioli, fuscelli, ecc.

Nel 1867, una sorgente infiammata fu scoperta in una vasta pianura situata sulla riva sinistra dell'Aude, presso Salles (circondario di Narbona). Nello scavare un pozzo artesiano sino a 70 metri di profondità, si vide scaturire una sorgente d'acqua purgativa, accompagnata da uno sprigionamento di *idrogeno carbonato*, che bruciava con una fiamma rossastra e fuligginosa.

Da gran tempo si è dato il nome di *salse*, di *vulcani d'aria*, *vulcani fangosi, vulcani di fango,* a pantani formati di acqua salata, che riposano sopra uno strato argilloso più o meno impregnato di materie bituminose, d'onde si sprigiona accidentalmente del *gas idrogeno carbonato.* Questo gas dà origine ad eruzioni tanto più forti, quanto maggior difficoltà ha provato a farsi strada framezzo al fango, che è sempre vischioso e molto tenace. Allora è mescolato ad aria ed acido carbonico; laonde non può infiammarsi come nelle fontane ardenti. Le *salse* sono molto sparse. Ce ne sono di considerevoli in Italia, nel Modenese e nel Parmense; in Sicilia, specialmente a Xirbi, Girgenti, Terrapilata, dove quelle emanazioni prendono il nome di *macaluba;* in Crimea, in Persia, nell'Indostan, a Java, ecc.

Il gas che riempie le gallerie delle miniere di carbon fossile è anch'esso dell'*idrogeno carbonato*, quasi sempre mescolato ad un poco di azoto e di acido carbonico; laonde non si infiamma con la stessa facilità di quello delle sorgenti e dei terreni infiammabili. Questo gas, noto ai minatori sotto il nome di *grisou*, *fuoco terrou*, o *brisou*, esce dal carbon fossile con un leggiero crepitio, e talvolta in copia tale, che si può raccoglierlo per mezzo di tubi e farlo contribuire alla illuminazione delle miniere, per più anni consecutivi. Esso si svolge principalmente dalle fessure, e da quelle che i minatori chiamano *cavità* o *celle*, sopratutto nelle cave di carbon fossile molto bituminoso, grasso e friabile. L'esperienza ha dimostrato che quel carbone è appunto quello che dà poi meno gas alla distillazione. Spesso il *grisou* diventa visibile e forma una specie di bolle, avvolte in sottili pellicole, che i minatori paragonano a ragnatele. Si danno cura di schiacciarle fra le mani prima che giungano sul lume dove si infiammerebbero. Quando il gas si accumula in una galleria dove l'aria è stagnante,

in guisa da formare 1/7 o 1/8 della massa, la presenza di una candela o di una lampada accesa, gli fa prender fuoco e determina quelle terribili esplosioni che sono si frequenti nelle miniere d'Inghilterra, del Belgio e della Francia.

Il gas *protocarburo d'idrogeno* si trova eziandio nel fango delle paludi. Volta, Priestley, Cruikshank hanno riconosciuto che si sprigiona, nelle stagioni calde, da tutte le acque stagnanti, in fondo alle quali si trovano materie organiche in decomposizione; esso esce parimente dal seno delle materie terrose che il prosciugamento delle paludi lascia al nudo nell'estate.

Agitando la melma di uno stagno con un bastone, e posandovi sopra una bottiglia, rovesciata e piena d'acqua, nella cui gola siasi messo un largo imbuto (figura 56), si può raccoglierne una grandissima quantità in pochi minuti. È il così detto *gas delle paludi;* ma questo gas non è puro; esso contiene dal 14 al 15 per 100 di una miscela di azoto, di acido carbonico, di acido solfidrico e talvolta di ossigeno. Lo si purifica con l'assorbire i due gas acidi mediante una dissoluzione di potassa, e l'ossigeno per mezzo del fosforo che vi si fa soggiornare per più ore; ma non si può separarne l'azoto.

Fig. 56. — Modo per raccogliere il gas delle paludi.

Nel 1840, Persoz ha trovato un mezzo per ottenere il *protocarburo d'idrogeno,* senza andare a rovistare la melma delle paludi, mediante l'acconcia distruzione di una materia organica, l'*acido acetico,* volgarmente *aceto* ($C^4H^3O^3$,HO) per mezzo dell'azione simultanea del calore e di una base energica; infatti $C^4H^3O^3$,HO$=C^2H^4+2CO^2$. A tal uopo, in una storta di vetro (fig. 57), si introduce una mischianza di 30 grammi di calce viva, 20 grammi di potassa caustica e altrettanti di acetato di soda cristallizzato. Si scalda gradatamente, e, come prodotto della reazione, si svolge una notevole quantità di protocarburo d'idrogeno. La reazione è dovuta al fatto che gli acetati alcalini sono facilmente decomponibili per mezzo del calore, mentre i carbonati corrispondenti resistono ad una temperatura elevatissima. Si può scrivere in questo modo:

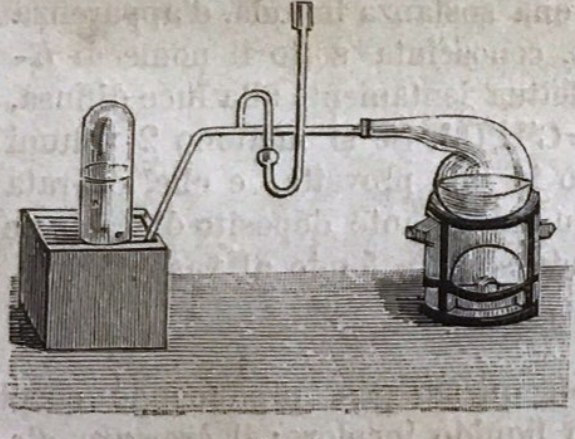


Fig. 57.
Preparazione del protocarburo d'idrogeno.

$$NaO,C^4H^3O^3+NaO,HO=C^2H^4+2(NaO,CO^2).$$

La calce non interviene che per mantenere la mescolanza intima, e facilitare per conseguenza l'azione degli alcali sull'acetato; senza di essa, la soda si fonderebbe, si separerebbe dall'acetato, colerebbe a fondo e intaccherebbe il

vetro. Sarebbe meglio adoperare la barite, la quale, in queste condizioni, non è fusibile; ma il prezzo di questa sostanza è troppo alto.

L'idrogeno protocarbonato è composto, per 4 volumi, di 2 volumi di vapore di carbonio e 8 volumi d' idrogeno, condensati in 4 volumi, il che è verificabile, mediante la considerazione delle densità. Se, infatti, alla semi-densità del vapore di carbonio 0,4142, si aggiunge 2 volte la densità dell'idrogeno 0,1384, si ottiene con approssimazione grandissima quella del protocarburo, 0,5526.

Bicarburo d'idrogeno ($C^4H^4 = 28$: *in volume* $= 4$; *densità, 0,97*). — Questo gas è stato scoperto nel 1796 da quattro chimici olandesi, Deiman, Troostwyk, Bondt e Lauwerenburgh, col fare agire l'acido solforico sull' alcool o sull'etere; essi ne hanno fatto conoscere la maggior parte delle proprietà. Lo si chiama anche *idrogeno bicarbonato, etilene, gas olefacente, elaile;* è incoloro, d'un odore leggermente etereo, infiammabile e dà una bellissima fiamma bianca molto illuminante, producendo vapor acqueo e acido carbonico: $C^4H^4 + 12O = 4HO + 4CO^2$. L'acqua ne scioglie solo 15,3 per 100 in volume alla temperatura ordinaria; l'alcool, tre volte il suo volume; l'etere ancora di più. Sottomettendolo ad una forte pressione o al freddo risultante da una mescolanza di acido carbonico solido e d'etere, Faraday pervenne a liquefarlo; ma non lo si è ancora solidificato. L'elettricità e il calore lo decompongono come il protocarburo d'idrogeno, in idrogeno o carbonio; in un tubo di porcellana scaldato al rosso vivo si suddivide in *acetilene* e in idrogeno. Se si infiamma un miscuglio di 1 volume di *bicarburo d'idrogeno* e di 3 volumi d'ossigeno, si produce una detonazione delle più violenti; perciò non bisogna agire che su pochissima quantità di gas, in una bottiglia molto piccola, avvolta in una grossa tela giratale intorno più volte, perchè il recipiente viene sempre spezzato in un gran numero di minuti frammenti.

Il *cloro* reagisce prontamente sul *bicarburo d'idrogeno*. Mescolati in volumi eguali, alla temperatura ordinaria, formano una sostanza liquida, d'apparenza oleosa, e' di odore etereo (*cloruro di etilene*), conosciuta sotto il nome di *liquore degli Olandesi*. La combinazione si effettua lentamente alla luce diffusa, rapidamente alla luce solare: $C^4H^4 + 2Cl = C^4H^4Cl^2$. Se si mettono 2 volumi di cloro e 1 volume di bicarburo d'idrogeno in una provetta, e che, operata la mescolanza, la si infiammi, si produce un abbondante deposito di carbone e d'acido cloridrico mentre la fiamma scende sino in fondo al vaso:

$$C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + 4C.$$

Il bromo e il jodio si combinano pure con questo gas, producendo corpi aventi un odore etereo; il bromo forma un liquido incoloro: il *bromuro d'etilene*, $C^4H^5Br^2$; il jodio, sotto l'influenza dei raggi solari, il *joduro d'etilene*, $C^4H^4I^2$, solido cristallizzato.

Si prepara il *bicarburo d'idrogeno* scaldando in una storta (fig. 58), contenente sabbia spoglia di calcare, un miscuglio di 1 parte d'alcool e di 5 in 6 parti d'acido solforico. La storta comunica colle due bottiglie lavatrici contenenti, la prima una soluzione di potassa, la seconda acido solforico concentrato, destinati a liberare il gas dagli acidi solforoso e carbonico e dai vapori d'etere che l'accompagnano sempre nel momento della formazione. Per precauzione si fa la mescolanza dell' alcool e dell' acido solforico in un

vaso che possa resistere alla temperatura sviluppata dai due liquidi messi in presenza; si versa a poco a poco e agitando l'acido solforico nell'alcool, e finalmente s'introduce il miscuglio nella storta ove la sabbia deve regolarizzare la formazione del gas ed evitare gli aumenti di volume.

Sotto l'influenza dell'acido solforico l'alcool si suddivide verso 140° in acqua, che è ritenuta dall'acido solforico, ed in *idrogeno bicarbonato*, che si svolge:

$$C^4H^6O^2 + 2(SO^3,HO) = C^4H^4 + 2(SO^3,2HO).$$

Questa reazione non è la sola a prodursi, giacchè si vede il miscuglio annerire; di fatti, sopra 160°, il bicarburo, reagendo sull'acido solforico, dà acqua, acido solforoso e carbone; questo, decomponendo un po' d'acido solforico dà nuove quantità d'acido solforoso e d'acido carbonico. Sotto 160°, l'alcool, in contatto coll'acido solforico, dà l'etere, C^4H^5O; la formula della reazione è allora:

$$C^4H^6O^2 = C^4H^5O + HO.$$

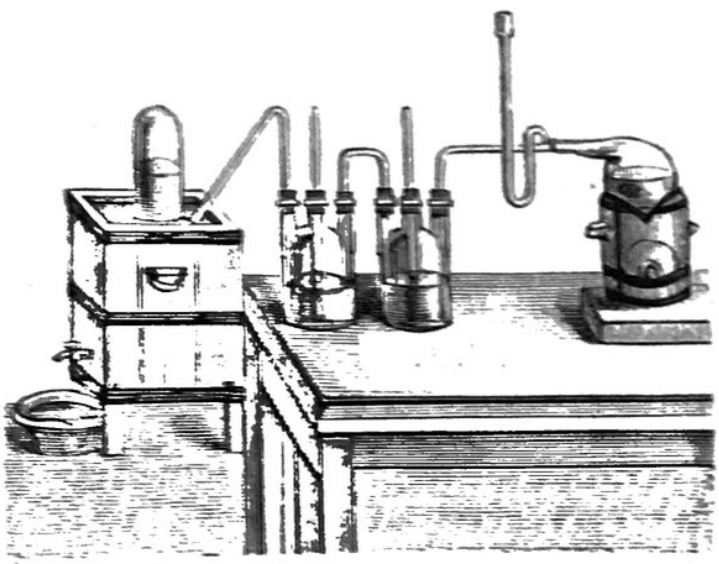


Fig. 58. — Preparazione del bicarburo di idrogeno.

Finora l'idrogeno bicarbonato puro non ha ricevuto applicazioni; ma associato con altri gas combustibili compie un ufficio d'alta importanza. Esso fa parte del *gas illuminante* e delle materie gasose che alimentano la fiamma delle lampade, delle candele di cera e di sego, ecc.

Gas illuminante. — Fu un francese, l'ingegnere Filippo Lebon (1765-1804) che pel primo ebbe l'idea di far servire all'illuminazione il gas estratto dal carbon fossile. Egli fece le sue prime ricerche circa verso l'anno 1786, e comunicò la sua scoperta all'Istituto nell'anno VII della Repubblica; l'anno dopo egli prendeva un brevetto d'invenzione per un apparecchio ch'egli chiamava: *Termolampade, o stufe che scaldano e rischiarano con economia ed offrono, oltre a parecchi prodotti preziosi, una forza motrice applicabile ad ogni specie di macchina.*

Da principio l'inventore fece funzionare l'apparecchio colla legna, e numerosi esperimenti furono da lui fatti all'Havre, dove non trovò che curiosi. Ritornato a Parigi, nel 1804, sostituì il carbon fossile alla legna per ottenere una illuminazione migliore.

Egli abitava allora il palazzo Seignelon in via San Domenico. Egli rischiarò gli appartamenti ed i giardini di quel palazzo col gas di carbon fossile; sfortunatamente il pubblico francese era in quel momento così preoccupato dei grandi avvenimenti che ogni giorno si succedevano in Francia e all'estero, che poco si interessò di questa scoperta, ancora imperfetta a dir vero. Filippo Lebon aveva speso tutto il suo avere per condurla a buon fine. Egli vedeva le imperfezioni che impedivano alla sua invenzione di prendere lo slancio che avrebbe dovuto; ma gli mancava il nervo indispensabile per arrivare a tale

scopo: gli mancava il danaro. Tuttavia non si perdette d'animo e andò a stabilire a Versailles, vicino all'acquedotto di Marly, una distilleria di legno, da cui cavava carbone, catrame e aceto di legno, detto acido *pirolegnoso*, profittando dei gas infiammabili che sfuggivano per alimentare i suoi fornelli.

Questa industria, creata da Lebon, ha preso oggigiorno una grande estensione: e sta bene notare, per incidenza, che si pratica ancora come essa fu imaginata dall'ingegnere francese, tanto vasta e superiore era l'intelligenza di quell'uomo quasi sconosciuto. Ohimè, la fine di questo scienziato doveva essere crudele, come la sua vita era stata piena di amarezze e di pene. Il 3 dicembre 1804 fu trovato nei Campi Elisi un cadavere crivellato da ferite di coltello: era quello di Lebon! Aveva appena trentasette anni. Il giorno prima aveva assistito a Nostra Donna alla consacrazione di Napoleone I; la sera veniva assassinato. Allora non si cercò nemmeno di conoscere la cagione del delitto, che tuttora è avvolta in un profondo mistero.

Un ingegnere inglese, Murdoch, profittando dei lavori di Lebon, si occupò dell'importante questione della illuminazione a gas, e nel 1798 avea rischiarato con questo sistema la manifattura di James Watt a Soho. Nel 1802 una brillante illuminazione di Birmingham destò l'ammirazione degli abitanti. Poco dopo egli illuminava a gas la filatura di Philippe e See a Manchester; ma a questo sembrano circonscriversi gli sforzi ch'egli fece per diffondere l'uso del gas di carbon fossile come mezzo di illuminazione.

Un tedesco, J. A. Winglez di Snaym, consigliere aulico, conosciuto sotto il nome di Winsor, era stato parimente colpito dalla scoperta di Lebon. Egli aveva tradotta in tedesco e pubblicata la memoria dell'ingegnere francese su tale argomento; indi percorse la Germania eseguendo esperimenti nelle principali città. Infine venne a Londra e, dopo aver visto il risultato ottenuto da Murdoch a Birmingham, indovinò l'avvenire di questa nuova illuminazione. Da quel momento, e per lo spazio di dodici anni, spiegò una rara perseveranza a fine di rovesciare tutti gli ostacoli che incontrava l'applicazione della bella invenzione, e sorretto da un ardimento che il vero inventore raramente possiede, sormontò ogni difficoltà: il 1.° luglio 1816 gli venne accordato un *bill* definitivo, sanzionato da Giorgio III. La *Compagnia reale d'illuminazione a gas* si organizzò sotto la direzione di Winsor, con un capitale di 10 milioni, e tre grandi officine di fabbricazione furono stabilite nel quartiere di Westminster. Alcuni anni dopo, nel 1823, esistevano a Londra parecchie potenti compagnie, e quella di Winsor aveva già posto in opera 200 chilometri di tubi. Tuttavia allo spirito eminentemente attivo di Winsor non bastava l'esercizio di questa importante industria in Inghilterra. Nel 1815 egli era venuto in Francia e aveva preso un brevetto; ma in Francia, in fatto di innovazioni nelle abitudini, si è troppo prudenti nell'accettare subito una scoperta, anche la più utile, e tutti furono contro di lui, come, del resto, tutti lo erano stati prima in Inghilterra, ove lo stesso Davy considerava questo progetto di illuminazione così ridicolo, ch'egli domandava se si aveva intenzione di prendere la cattedrale di San Paolo per gasometro. L'Istituto per il primo si diè a combattere energicamente le proposizioni di Winsor; il prudente Clemente Desorme osò dire che « il gas non potrebbe mai essere adottato in Francia; » i caricaturisti ed i letterati lo attaccarono, e Carlo Nodier fu anzi uno di

quelli che si mostrarono più accaniti. Gay-Lussac diceva in una sua lezione alla Scuola politecnica: « Se per l'illuminazione si fosse sempre adoperato il gas e qualcuno si fosse presentato con una candela dicendo: Io ho solidificato il gas e posso portare in tasca la mia provvista di luce senza timore d'accidenti, tutti sarebbero rimasti ammirati e non avrebbero indugiato ad adottare questo nuovo mezzo, che permette di trasportar la luce dove si vuole invece di averla fissata in un posto stabile. »

Tuttavia Winsor illuminò a sue spese una sala nella galleria dei Panorami, e ottenne un esito brillante. Allora si presentarono offerte d'associazione; ma gli venne domandato di illuminare tutta la galleria prima di concludere un contratto; egli acconsentì, e il lavoro fu terminato nel 1817. Si formò allora una compagnia col capitale di 1 200 000 franchi, e Winsor ricevette commissioni. Chabrol, prefetto della Senna, fece illuminare a gas l'ospedale San Luigi, poi il Lussemburgo e le vicinanze dell'Odéon, una parte del sobborgo San Germano. Nullameno, Winsor fu costretto a liquidare la compagnia, il cui materiale fu aggiudicato a Pauwels, che ne formò una nuova sotto il nome di *Compagnia francese,* la quale, malgrado i sussidii del governo, liquidò nuovamente e si unì alla *Compagnia inglese,* formata da Manby-Wilson, la quale finalmente prosperò.

Nella fabbricazione del gas illuminante oggi si è giunti a buoni risultati, e non v'è officina più interessante da visitare che un'officina di gas, per esempio quella della Villette, una delle sette che forniscono il gas a Parigi (fig. 55 a pag. 129).

L'estrazione del gas dal carbon fossile è semplicissima, bastando per ciò scaldare il carbon fossile al rosso; ma il gas così ottenuto è infetto, e quando lo si accende manda forse più fumo di una lanterna, e la luce che fornisce non rischiara più di quella che si ottiene da quel primitivo apparecchio. Infatti in quel momento, indipendentemente dai gas che devono colla loro mescolanza costituire il gas illuminante, esso racchiude gas acido carbonico e acido solfidrico, il primo dannoso al potere illuminante e il secondo ai metalli e ai dipinti coi quali si trova in contatto; poi catrame, sali ammoniacali, solfuro di carbonio, olii empireumatici e carburi d'idrogeno. Vi sono dunque altre condizioni da soddisfare per giungere al risultato voluto. Descriveremo brevemente come si procede in questa operazione.

Il carbon fossile è posto in grandi storte o cilindri di terra refrattaria che si scaldano col coke; il gas e i vapori che escono da quelle storte sono portati a contatto dell'acqua, poi fatti passare per un gran numero di tubi posti verticalmente e infine forzati a traversare una gran colonna di ghisa riempita di una materia spugnosa, che nel presente caso è il coke. L'operazione sino a questo punto non è stata che fisica: si sono raffreddati i gas e i vapori prodotti dal carbon fossile allo scopo di separare, mediante il loro contatto coll'acqua, i catrami od i carburi d'idrogeno liquidi e solidi. Rimangono ora da togliersi gli acidi carbonico e solfidrico che si trovano uniti all'ammoniaca: e questo è il lato chimico dell'operazione. Anticamente, era impiegata la sola calce; ma purificava male e diventava, dopo aver servito, d'imbarazzo nelle officine. Un professore di chimica di San Quintino, Mallet, perfezionò i metodi di purificazione, impiegando i residui delle fab-

briche d'*acqua clorata* e di *cloruro di calce,* nonchè il *solfato di ferro* o *copparosa.* In queste circostanze, i sali ammoniacali sono decomposti; si produce del *cloridrato d' ammoniaca* o *sale ammoniaco* del commercio, come pure dei solfuri e dei carbonati metallici. Se allora si fa passare il gas nella calce, gli acidi carbonico e solfidrico liberi, che esso può ancora trascinare con sè, sono da questa trattenuti. Più recentemente, nella purificazione del gas di carbon fossile, vennero utilizzati i vecchi calcinacci tolti dalle demolizioni; il carbonato d'ammoniaca è decomposto e si forma *solfato d' ammoniaca* e *carbonato di calce.* Dopo questo primo trattamento coi calcinacci, l'operazione si compie coll'ajuto della calce.

Il gas, convenientemente purificato, è condotto in un'immensa campana di erro incatramata, detta *gasometro,* incassata in una vasca profonda di muratura, contenente acqua nella sua parte inferiore. Si costruisce quasi sempre il gasometro in ghisa chiavardata, e perciò può essere mantenuto sopra il suolo, il che agevola molto l' ispezione e le riparazioni, e impedisce insieme l'infezione dei pozzi vicini all'officina, accidente che altre volte si presentò con frequenza intorno alle officine da gas di Parigi.

Il *gasometro* comunica coi tubi di distribuzione posti sotterra nell' interno delle città. Quando si vuol far giungere il gas sino ai becchi ch' esso deve alimentare, si colloca sulla parte superiore del *gasometro* un peso più o meno grande che preme il gas e lo costringe ad entrare nei tubi. Questi sono di ghisa o di ferro stagnato, coperti esteriormente di mastice bituminoso; quanto più grande è il numero dei becchi che un tubo deve alimentare, tanto più il suo diametro deve essere aumentato; così un tubo di $0^m,17$ alimenterà 1200 becchi, mentre con un diametro di $0^m,50$ esso fornirà il gas a 11 000 becchi; finalmente da un diametro di $0^m,65$ riceveranno il gas 20 000 becchi. Tutti sanno che un tubo di piombo è fissato al tubo sotterraneo per condurre il gas nell'interno delle abitazioni.

Le compagnie fecero prima pagare il gas secondo la durata dell'illuminazione; ma se il consumatore apriva più o meno i becchi, veniva a consumare diverse quantità di gas nello stesso tempo. Per ovviare a questo grande inconveniente si è adottato un *contatore,* cioè un apparecchio che, posto fra il tubo distributore e i becchi del consumatore, accusa il volume del gas che l'ha traversato, e, per conseguenza, che è stato bruciato: il gas si vende dunque a volume. Il contatore più generalmente impiegato è il *contatore Grafton.* Quest'apparecchio, di semplice costruzione e andamento regolare, consiste in un cilindro a cassetti d'un volume determinato, il quale può girare su un asse orizzontale all' altezza del quale si eleva l'acqua; il gas giunge dalla parte inferiore, riempie il cassetto che si trova al disopra: questo diventa più leggiero, tende a sollevarsi, e il gas sfugge facendolo uscire dall'acqua, il che imprime al cilindro un movimento di rotazione; un secondo cassetto viene a prendere il posto del primo, si riempie nuovamente, si solleva e il gas sfugge; da ciò un movimento continuo del cilindro, il cui asse comunica da una delle sue estremità con ingranaggi disposti in modo che imprimano un certo movimento alle lancette che indicano sopra un quadrante il numero dei metri cubi di gas che hanno traversato il contatore.

Quando si cominciò ad impiegare il gas nell'illuminazione, si ebbe l' idea

di comprimerlo in piccoli serbatoi, da collocarsi in casa del consumatore; ma non si tardò guari a conoscere i molti inconvenienti di questo metodo. Il gas compresso a 30 atmosfere esigeva apparecchi d'una resistenza enorme; e perciò questo sistema, che presentava troppi pericoli, fu abbandonato.

Fig. 59. — Dopo aver assorbito una certa quantità di protossido d'azoto, ridono sgangheratamente senza un perchè.

Quanto al gas non compresso che si vede trasportare in Parigi e in alcune grandi città per mezzo di voluminose vetture, e deporre nei gasometri posseduti dai particolari nelle cantine, esso è ordinariamente estratto dall'olio o dalla resina: la sua luce è più bella di quella del gas di carbon fossile; ma costa anche molto più caro.

L'uso del gas di carbon fossile pei fornelli da cucina, pei caminetti d'appartamento va estendendosi sempre più; nei laboratori lo s'impiega per riscaldare gli apparecchi o per lavorare il vetro; nell'industria per fare le saldature; nel cannello a gas per surrogare l'idrogeno. Finalmente il calore prodotto dalla sua combustione, quando esso è convenientemente mescolato coll'aria, comunica al miscuglio una considerevole forza espansiva usufruita in alcune macchine come motore.

I prodotti della decomposizione del carbon fossile, oltre il gas, sono numerosi: 1.° il *coke* che rappresenta circa i 3/4 del peso del carbon fossile distillato; d'altra parte, la sua quantità è tanto più grande, quanto meno bituminoso è il carbon fossile. Se ne è resa l'estrazione più pronta e meno difficile facendolo cadere direttamente, all'uscir dalle storte, in un sottosuolo largamente ventilato dove si finisce di spegnerlo aspergendolo con un tubo flessibile terminato da un pomo d'inaffiatojo; 2.° le *acque ammoniacali* provenienti dal raffreddamento, lavatura e depurazione del gas illuminante e dalle quali si estrae l'ammoniaca combinata cogli acidi carbonico, solfidrico, cianidrico, solfocianico e cloridrico; 3.° il *catrame,* sostanza molto complessa che si presenta sotto forma di denso liquido nero, di odore forte e sgradevole e contenente idrogeni carbonati liquidi, solidi come la *benzina* e la *naftalina,* carbone in istato di gran suddivisione, corpi alcalini, tra cui l'*ammoniaca* e l'*anilina,* e tra gli acidi l'*acido fenico* o *carbolico* e alcune spacie di resine dette *pirogenate.* Dagli olii estratti dal catrame si ricavano una infinità di sostanze di cui l'industria s'è impadronita. Il bel violetto e il rosso aranciato, di cui si fa oggi tanto uso nella tintura delle stoffe, provengono dalla *anilina.*

Fiamma. — *Una fiamma è sempre un gas od un vapore in combustione.* Gli è perciò che quando un corpo viene elevato ad un'alta temperatura, sia da un calore straniero, sia da quello ch'esso sviluppa spontaneamente nel momento d'una combinazione chimica, diventa luminoso; ma con *fiamma* se la luce emana da una massa gasosa e soltanto con *incandescenza,* se emana da un corpo solido. Così il coke brucia senza fiamma perchè non sviluppa vapori; il carbon fossile brucia con fiamma perchè ne sviluppa. Quando si accende una lampada non è il lucignolo che brucia; l'olio, portato ad un'alta temperatura, si decompone in un principio volatile composto esclusivamente, come l'olio, degli stessi elementi combustibili, cioè d'idrogeno e di carbone trasportato dal gas meccanicamente in istato di estrema divisione: questo principio è quello che s'infiamma. La combustione dell'idrogeno cagiona quella delle particelle di carbone; la fiamma allora è luminosa, risultato immediato della presenza delle particelle solide. Di fatto l'idrogeno solo brucerebbe senza splendore, giacchè la temperatura necessaria per infiammarlo non è molto elevata. Il contrario ha luogo pei corpi solidi, come il carbone, la calce, ecc. Più la temperatura è elevata e più la luce è intensa: colla calce si giunge a produrre una luce straordinariamente brillante.

Tutte le volte che si svolge fumo da una lampada o da una candela, vuol dire che la combustione del principio volatile messo in libertà è incompleta; difatti, raccogliendo questo fumo si vede che è interamente composto di carbone. Se si raffredda la fiamma d'una lampada ponendovi in mezzo un corpo freddo, la si fa fumare. Che cosa abbisogna dunque per elevare la tempera-

tura di un corpo in ignizione? L'aria; e l'uso dei mantici lo prova. Ma siccome l'aria non è molto ricca d'ossigeno, che è l'elemento che favorisce la combustione, essa deve arrivare in quantità nell'interno della fiamma. Questo è il perchè Argand, inventando la sua lampada a *doppia corrente d'aria,* ha interamente cambiato l'antico metodo d'illuminazione.

Daremo fine al presente capitolo con alcune parole di Carlo Gaillard, sul modo di regolare con economia una lampada, vale a dire sul modo di dare alla fiamma il massimo splendore possibile colla minor spesa.

Una fiamma prodotta da una candela o da una lampada è formata da tre coni l'uno sovraposto all'altro (fig. 60). Il cono interno è scuro e formato dal principio volatile sviluppato dal corpo grasso fuso o dall'olio, principio volatile che senz'aria non brucia.

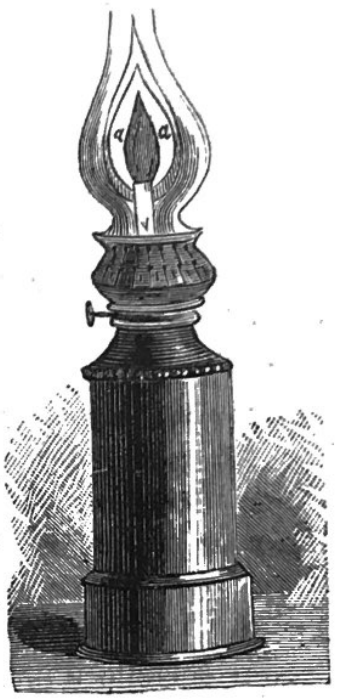


Fig. 60. — COSTITUZIONE D' UNA FIAMMA.

Giunto nella parte *a* dove l'aria ha già maggior accesso, il suo idrogeno si infiamma e determina l'incandescenza del carbonio che trascina con sè, ivi la luce prodotta è risplendente. Tuttavia questo principio volatile non è ivi bruciato intieramente, giacchè l'ossigeno dell'aria non ha sufficiente accesso nella porzione *a* della fiamma: perciò è solo nell' inviluppo esterno che la combustione è completa. Il poco carbonio che rimane è tosto trasformato in acido carbonico ed il solo idrogeno brucia senza splendore. Se dunque si fa arrivare dell'aria in modo da bruciare immediatamente il carbonio del principio volatile, questa porzione *a*, non avendo più allora un volume sufficiente sarà debolmente illuminante, benchè vivace. Che si fa dunque in una lampada quando si abbassa il vetro in modo da portare il lucignolo e la fiamma nella parte stretta del vetro? Si diminuisce il volume della parte rischiarante e la luce perde della sua chiarezza benchè guadagni in bianchezza; ma se la luce è debole, la quantità d'olio consumata non è perciò minore, giacchè l'aria essendo attivissima, la corrente che passa, lambe più intimamente la fiamma e la combustione del carbonio è completa e quasi istantanea.

Alziamo ora il vetro in modo che la fiamma si trovi nella sua parte larga. In tal caso la parte risplendente della fiamma s'allarga e s'inalza, perciò si vede meglio: la combustione del *carburo d'idrogeno* non si effettua che in modo lento e successivo, giacchè l'aria non imprigiona più la fiamma così strettamente. È evidente che, in queste condizioni, il lucignolo d'una lucerna brucerà poco olio pur mandando una luce rischiarante. Se ora noi caliamo il lucignolo in maniera da consumare una piccola quantità d'olio, la fiamma prodotta sarà appena luminosa, perchè non presentando che un piccolo volume, l'ossigeno dell'aria trasformerà immediamente il suo carbonio in acido carbonico. In questo caso alla poca luce corrisponderà una economia d'olio.

Per avere una luce chiara bisogna dunque alzare o abbassare il vetro fino al punto in cui la fiamma minaccia di dar fumo, perchè in queste condizioni essa possiede il massimo volume possibile. Il lucignolo sorpasserà d'un centimetro la parte superiore del becco.

CAPITOLO V.

Composti ossigenati e idrogenati dell'azoto.

Composti ossigenati e idrogenati dell'azoto. — Nessun corpo semplice combinandosi coll'ossigeno dà origine ad una serie così regolare di composti come l'*azoto*. Di fatti, abbiamo:

Il protossido d'azoto	AzO	è formato di	14	d'azoto per	8	d'ossigeno.
Il biossido d'azoto	AzO^2	»	14	»	16	»
L'acido azotoso	AzO^3	»	14	»	24	»
L'acido ipoazotico	AzO^4	»	14	»	32	»
L'acido azotico	AzO^5	»	14	»	40	»

Fatto che serve di dimostrazione della *legge di Dalton*. (CHIMICA, *Metalloidi*, pag. 7).

Esaminando la composizione in volumi si trova che:

2 volumi d'azoto	combinandosi con	1 volume	d'ossigeno	danno	2 volumi	di	protossido d'azoto.
2 »	»	2	»		4	»	biossido d'azoto.
2 »	»	3	»		»	»	acido azotoso.
2 »	»	4	»		»	»	acido ipoazotico.
2 »	»	5	»		»	»	acido azotico.

il che vale altresì come verificazione delle *leggi dei volumi o leggi di Gay-Lussac* (1).

Non è facile d'incatenare l'azoto in una combinazione, e ciò a cagione della sua indifferenza chimica, della sua poca affinità per l'ossigeno come per gli altri corpi. Ne abbiamo un esempio nell'aria atmosferica, che è, come vedemmo, una *mescolanza* d'ossigeno e d'azoto. Questa mescolanza traversa i nostri fornelli, le nostre sorgenti di calore, si trova in condizioni di temperatura elevatissima e tuttavia l'azoto non brucia nè si combina coll'ossigeno. Tutt'al più, sul passaggio della folgore, quest'immensa scintilla elettrica, l'azoto entra in combinazione coll'ossigeno producendo deboli tracce d'*acido azotico* che si trovano nelle piogge temporalesche. Malgrado ciò, per mezzo di processi speciali, si perviene ad unirlo coll'ossigeno, l'idrogeno, il carbonio, il solfo e il cloro. Ci occuperemo prima di tutto dei composti ossigenati.

---

(1) Abbiamo differito fin ora di enunciare queste leggi per poter presentare un esempio. Il rapporto invariabile dei *pesi* dei corpi non è sempre semplice, mentre lo stesso rapporto è semplice se si considerano i *volumi* dei corpi portati allo stato gasoso. Gay-Lussac ha formulato queste leggi così:

1.° *Quando due gas si combinano, i loro volumi che entrano nella combinazione sono sempre semplicissimi.*

2.° *Il volume del composto è in rapporto semplicissimo coi volumi dei componenti.*

3.° *Il volume del composto non è mai maggiore della somma dei volumi dei componenti.*

4.° *Se i volumi dei componenti sono disuguali, vi è contrazione e il volume del composto è minore della somma dei volumi dei componenti.*

5.° *Se i volumi dei componenti sono uguali, il volume del composto è uguale alla somma dei volumi dei componenti. Tuttavia questa regola soffre delle eccezioni.*

Protossido d'azoto (AzO = 22; *in volume* = 2; *densità* = 1,527). — Il *protossido d'azoto*, scoperto da Priestley nel 1776, è un gas incoloro, inodoro, di sapore leggermente zuccherino. Faraday lo liquefò nel 1823. Sottomesso ad una temperatura di 0°, sotto una pressione di 30 atmosfere, può anche

Fig. 61. — Apparecchio di Mirimonde per la preparazione del protossido d'azoto.

essere solidificato. Un litro d'acqua a 0° ne scioglie litri 1,305; l'alcool assoluto a 0°, circa 4 volte il suo volume. Quando s'immerge in questo gas un fiammifero presentante ancora un punto incandescente, esso si riaccende. Non è affatto improprio alla respirazione, gli animali possono viverci per un certo tempo; ma esso produce presto una sorta d'ebbrezza allegra, accompagnata

da piacevoli sensazioni, ciò gli valse il nome di *gas esilarante, gas del paradiso* e lo fa considerare come un prezioso *anestesico*. Togliamo a F. Soury alcuni interessanti particolari su questo soggetto.

Fu Humphry Davy che nel 1799 scoprì le proprietà fisiologiche del *protossido d'azoto*. Egli era allora medico d'una specie di stabilimento inglese d'aeroterapia, frequentato sopratutto dai tisici; ma anche dagli isterici e dai paralitici, tutti della miglior società, una *Medical pneumatic institution* dove si trattavano i malati colle virtù curative di queste « arie artificiali » fatte allora conoscere da Cavendish, Priestley e Lavoisier. Humphry Davy, prima di servirsene esperimentava su sè stesso, nel laboratorio, tutti questi gas. Il *protossido d'azoto* fu appunto uno dei primi da lui respirati. Gli effetti di queste inalazioni gli sembrarono dei più sorprendenti, li consegnò allo scritto e li pubblicò nel 1800. Nel frattempo il direttore, dottor Beddoes, faceva respirare il gas ai gentlemen e alle ladies, suoi pensionari, e notava gli effetti osservati in ciascuno di essi. Patrick Dwyer e il reverendo Rochemont Barbauld, dopo aver assorbito una certa quantità di protossido d'azoto, ridono a tutto potere senza la minima ragione, per effetto di una specie d'istinto analogo a quello che anima i fanciulli sani e vivaci. Altri individui esuberanti di vita e di forza sono spaventevolmente chiassosi, ballano e saltano come selvaggi ubbriachi (fig. 59 a pag. 137). La buona e gentilissima mistress Beddoes, niente affatto isterica e a cui Davy indirizza i suoi versi più belli, si sente leggera, aerea e sale senza difficoltà la collina di Clifton. Contento delle disposizioni in cui questo gas poneva i suoi pensionanti il dotto ed eccellente Beddoes diceva talvolta, con un maliziosetto sorriso, che « l'Istituto pneumatico potrebbe pretendere con qualche giustizia alla ricompensa altre volte largita ad ogni inventore di un nuovo piacere. »

Ma sentiamo come lo stesso Humphry Davy descrive gli effetti del gas esilarante: « Il 5 maggio, avevo passeggiato di notte per un'ora in mezzo alle praterie dell'Avon; uno splendido chiaro di luna rendeva delizioso quel momento, e l'anima mia s'era abbandonata alle più dolci emozioni. Allora respirai il gas. L'effetto si produsse rapidamente. Intorno a me gli oggetti erano perfettamente distinti; soltanto la luce della lampada non aveva più la sua vivacità ordinaria. La sensazione di piacere fu prima locale; io la sentii sulle labbra e intorno alla bocca. A poco a poco si diffuse in tutto il corpo, e a metà dell'esperienza, raggiunse un tal grado d'esaltazione da assorbire la mia esistenza. Perdetti allora i sensi, ma ben presto li ricuperai e tentai di comunicare ad un assistente, colle mie risa ed i miei gesti animati, tutta la felicità che provavo. Due ore dopo, sul punto di addormentarmi e assopito in un dormiveglia, provai ancora come un ricordo confuso di queste impressioni deliziose. Tutta la notte ebbi sogni pieni di incanto e vivacità, e mi svegliai al mattino compreso da una energia inquieta che già aveva provato talvolta nel corso di simili esperienze. »

Dopo aver letto queste linee e quelle che citeremo appresso, quanti, ignorando la natura di poeta e di filosofo entusiasta del giovine chimico inglese, sarebbero tentati di esclamare, non senza ironia: « Il protossido d'azoto non fa soltanto dei poeti, ma crea dei metafisici e degli idealisti alla maniera di Berkeley, Chi avrebbe creduto che i sogni più sublimi in cui si bea la ragione dell'uomo possano essere contenuti, almeno latenti, in una vescica gonfiata di gas nitroso deflogisticato? »

« Provai immediatamente, notava Davy, una sensazione che si stendeva dal petto alle estremità, sentii in tutte le membra come una specie di esagerazione del senso del tatto. Le impressioni percepite dal senso della vista erano più vive, udivo distintamente tutti i rumori nella camera, e avevo benissimo coscienza di tutto quello che mi circondava. Siccome il piacere aumentava sempre, perdetti ogni rapporto col mondo esteriore. Una fila di fresche e rapide imagini passava davanti ai miei occhi,

collegate a parole ignote, formando percezioni affatto nuove per me. Io esisteva in un mondo a parte, ed era in procinto di far teorie e scoperte, quando fui tratto dall'estasi delirante del dottor Kinglake che mi tolse il sacco dalla bocca. Alla vista delle persone che mi circondavano provai dapprima un sentimento d'orgoglio; le mie impressioni erano sublimi e per alcuni minuti mi aggirai per le stanze indifferente a quanto si diceva intorno a me. Infine gridai colla fede più viva e l'accento più penetrato: *Nulla esiste fuorchè il pensiero; l'universo non è composto che d'idee, di impressioni, di piaceri e di dolori!* »

Queste esperienze dimostravano già che il protossido d'azoto, sia puro, sia mescolato, coll'aria esercita realmente un'azione sul sistema nervoso; l'esaltazione dell'intelligenza e l'eccitazione muscolare lo provano ad esuberanza. Ma, essendo pervenuto a dissipare, mediante inalazioni di protossido d'azoto, una violenta cefalagia ed i vivi dolori causati dallo spuntare d'un dente della sapienza, Davy constatò su sè stesso l'esistenza d'una nuova proprietà di questo gas, quella di diminuire o anche sopprimere il dolore. « Il dolore, dice Davy, diminuiva sempre dopo le quattro o cinque prime inspirazioni; la sensazione veniva come di solito e il dolore era per alcuni minuti vinto dal godimento. » Dopo ciò non c'era che un passo a predire i vantaggi che potevano trarsi da questa proprietà per la pratica dell'anestesia chirurgica, e questo passo Davy lo fece. Ecco le sue parole degne di restar sempre presenti alla memoria degli uomini: « Il protossido d'azoto puro, fra le altre proprietà, sembra possedere anche quella di distruggere il dolore. Si potrebbe impiegarlo con vantaggio nelle operazioni chirurgiche non accompagnate da grande effusione di sangue. »

Le scoperte di Davy attirarono a Clifton un gran numero di forastieri e di scienziati, Pictet di Ginevra, fra gli altri, che lasciò una singolare relazione delle esperienze di cui fu testimonio. Queste esperienze furono ripetute da per tutto: in Svezia da Berzelius: in Germania da Ploff e Warzer, in Francia da Proust, Vauquelin, Thenard e Orfila. Un fatto strano in apparenza, tutto, secondo noi, ad onore dei chimici francesi, ebbe luogo allora. Soli in Europa quei chimici protestarono contro la pretesa innocuità assoluta del protossido d'azoto e denunciarono i gravissimi pericoli che produceva in seguito. Thenard, per esempio, sotto l'influenza del gas, si sentì male e perdette i sensi. Vauquelin soffocò, Proust provò ansietà, e un turbamento nella visione detto diplopia, vale a dire quella lesione della vista che fa vedere doppi gli oggetti; Orfila, finalmente, soffrì in modo atroce: « Io ho provato, dice, dolori così vivi nel petto e una tale soffocazione, da restar convinto che se avessi continuato l'esperienza non sarei più rinvenuto. » Berzelius pensava che si dovesse cercare la causa di questi accidenti nella impurità del gas; ci sembra al contrario che il gas fosse anzi troppo puro e che tutti questi accidenti di soffocazione e di perdita dei sensi, ben noti dopo le belle ricerche di Hermann, di Jolyet e di Blanche, sieno l'accompagnamento dell'asfissia prodotta fatalmente dalla dissoluzione nel sangue del protossido d'azoto respirato puro, asfissia che va di pari coll'anestesia.

Orazio Wells è l'eroe del secondo periodo della storia dell'anestesia col protossido d'azoto. Proscritto dall'Europa, in certo modo, dai principi della scienza francese, questo gas trovò una nuova patria in America, o piuttosto un impero spirituale, poichè regna e domina dall'altra sponda dell'Atlantico, e divide coll'etere il glorioso apostolato di alleviare e annullare il dolore nelle operazioni chirurgiche.

Orazio Wells non cessò mai dallo studiare le proprietà anestesiche del protossido d'azoto, ch'egli preferiva all'etere dopo aver comparato gli effetti rispettivi delle due sostanze. Pervenne anche, negli ultimi mesi della sua breve esistenza, a far adottare l'uso del suo gas favorito per ottenere l'insensibilità nelle grandi operazioni chirurgiche. Così, il 17 maggio 1847, il dottor May di Westford operò un tumore testicolare

mentre Wells amministrava il gas; l'operazione durò quindici minuti. Lo stesso si fece il 1 gennajo 1848 in una amputazione di coscia, e quattro giorni dopo per l'ablazione d'un tumore praticata in una donna. Ma il 14 gennajo, Wells si apriva le vene.

Dopo la morte di Orazio Wells, dal 1844 al 1863, il protossido d'azoto, ripiombato nell'ombra dallo splendido trionfo dell'etere e del cloroformio, vi sarebbe forse rimasto per sempre, se il dottor Colton, lo stesso chimico le cui esperienze avevano rivelato a Orazio Wells la possibilità di applicare alle operazioni chirurgiche le proprietà anestesiche del protossido d'azoto, non avesse fatto entrare definitivamente questo gas nella pratica della chirurgia dentaria. « In una lezione di chimica che feci a New-Haven nel 1863, scrisse egli stesso al dottor Rotteinstein, concepii l'idea di far precedere il mio corso da alcune nozioni storiche sulla scoperta dell'anestesia. Parlai dell'esperimento fatto con Wells nel 1844, e aggiunsi per incidenza che da quel tempo in poi m'era stato impossibile trovare una dentista che volesse ancora applicare il protossido d'azoto all'anestesia. Alla fine del corso un dentista della città mi si avvicinò e disse di esser pronto ad estrarre un dente col sussidio del protossido d'azoto, a patto ch'io stesso somministrassi il gas, sotto la mia propria responsabilità. Feci conoscere questa risoluzione al mio uditorio, ed incominciammo ad estrarre denti col soccorso di questo processo anestesico. Il successo fu tale che in meno di tre settimane avevamo praticato più di tremila estrazioni dentarie, il che mi decise a fondare a Nuova York uno stabilimento specialmente dedicato all'estrazione dei denti con anestesia protoazotata. Siccome il mio nome era stato per molto tempo identificato colla scoperta dell'anestesia, diedi a questo stabilimento il nome di *Colton dental associaton*. Mi associai nell'impresa con molti eminenti dentisti di Nuova York.... Dal 4 febbrajo 1864 fino ad oggi (21 maggio 1877) novantasette mila quattrocento ventitrè individui furono anestesiati nello stabilimento. Il successo del nuovo stabilimento mi incoraggiò a fondarne dei consimili nelle principali città degli Stati Uniti, a Boston, Filadelfia, Baltimora, Cincinnati, San Luigi, ecc. »

Fu lo stesso fratello dell'antico preparatore del dottor Colton che introdusse in Francia questo prezioso anestesico. Nel 1866, egli presentò all'Accademia di medicina i risultati della sua pratica. Questo abile ed ingegnoso pratico non fu soltanto un uomo d'azione, di ardita e forte iniziativa; al suo tempo ed alla sua ora, senza saperlo, e come uno strumento fatale, servì ad attirare l'attenzione d'un fisiologo eminente sopra uno dei più delicati e difficili problemi scientifici, oggi risolto pel bene generale dell'umanità sofferente.

Qual era questo problema d'alta fisiologia? Gli esperimenti di L. Herman nel 1864, di Jolyet, di Blanche nel 1872 sulle proprietà fisiologiche del protossido d'azoto, eseguite con tutto il rigore scientifico dei metodi moderni, avevano stabilito, in modo assoluto che, lungi dal servire alla respirazione come l'ossigeno, e come s'era creduto, il protossido d'azoto respirato puro è incapace di sostenere la vita degli animali, e dei vegetali, e che se, a un dato momento, produce l'insensibilità, gli è che allora non vi è più del 2 o del 3 % d'ossigeno nel sangue arterioso, e che, a questo grado d'asfissia, l'anestesia comincia sempre a manifestarsi. Sciolto non soltanto nel sangue, ma in tutti i liquidi dell'organismo, questo gas non forma nessuna combinazione chimica capace di sviluppare l'ossigeno liberò per mantenere l'ematosi. Se è amministrato con una proporzione sufficiente di ossigeno o d'aria, il protossido d'azoto non è più asfissiante ma nemmeno anestesico.

D'altra parte sarebbe gran torto il pretendere, sotto pretesto che l'anestesia va di pari coll'asfissia, che il protossido d'azoto non abbia alcuna azione anestesica propria. Le esperienze di Davy, come vedemmo, provano già al contrario che il gas esilarante ha un'influenza incontestabile sui fenomeni d'eccitazione nervosa e muscolare

Fac-simile di un'incisione all'acqua forte.

Fig. 62. — Incisione all'acqua forte, coll'acido azotico.

che si osservano sovente al principiare delle inalazioni. Ma sono sopratutto le esperienze recenti di Zuntz e Golstein sull'azione fisiologica del protossido d'azoto comparata a quella d'altri gas, come l'azoto o l'idrogeno, che dimostrano in modo definitivo che il protossido d'azoto possiede realmente in sè proprietà anestesiche, benchè la sua azione si complichi coll'assenza di ossigeno, vale a dire coll'asfissia. Delle tre fasi distinte che Golstein ha notato nell'asfissia protoazotata, la prima corrisponde quasi completamente alla fase iniziale dell'asfissia ordinaria; ma, nella seconda, mentre la sensibilità degli animali è conservata coll'asfissia ordinaria, essa è scomparsa nell'asfissia protoazotata. Nel primo caso, per esempio, la cornea d'un cane resta eccitabile; nell'altro non lo è più: in questa seconda fase l'anestesia è dunque ottenuta col protossido d'azoto. La morte succede naturalmente nella terza.

Volendo introdurre l'uso di questo gas nelle operazioni di alta chirurgia, il problema consisteva nello scongiurare i pericoli dell'asfissia, prolungando invece quasi indefinitamente la durata dell'anestesia. L'onore di aver risolto questo problema, certamente uno dei più ardui che la ragione dell'uomo si sia mai proposti, appartiene intieramente al professore Paolo Bert. Secondo il metodo di questo fisiologo, il malato respira protossido d'azoto in quantità sufficiente per essere anestesiato e nello stesso tempo una quantità sufficiente d'ossigeno per mantenere la vita. Come tutte le belle scoperte, questa è d'un'ammirabile semplicità, tanto semplice che prima di qualunque esperimento, Paolo Bert potè annunciarla al mondo scientifico unicamente appoggiato sui suoi calcoli e su una serie di ragionamenti astratti, di vedute teoriche. Malgrado la sua complessità, questa volta fu risolto un problema di fisiologia generale come lo potrebbe essere stato un quesito di meccanica o di fisica matematica. Ma diamo a lui stesso la parola, giacchè non sapremmo esprimerci con maggior forza e chiarezza nè con vera eloquenza.

« L'esperienza mi ha dimostrato, egli dice (1) che in un animale che respira il protossido d'azoto puro, quando l'anestesia sopraggiunge, 100 volumi di sangue arterioso contengono 45 volumi di protossido d'azoto. Se dunque si fanno penetrare nel sangue 45 volumi di protossido d'azoto per 100 volumi di sangue, si otterrà certamente l'anestesia. D'altra parte, se si tiene in un sacco, alla pressione ordinaria, del protossido d'azoto puro, questo gas è alla tensione di 100, ma se il sacco vien chiuso in una campana sotto la pressione di due atmosfere la tensione del gas sarà 200. E se il sacco invece di contenere 100 per 100 di protossido d'azoto, vale a dire quel gas allo stato di purezza perfetta, non ne contiene che 50 per 100, nella campana la tensione di quel 50 per 100 sarà appunto eguale a 100, vale a dire che la quantità di protossido d'azoto sarà precisamente quella che è necessaria per l'anestesia. Gli altri 50 per 100 potranno essere occupati da un altro gas atto a mantenere la vita, dall'ossigeno, e allora sarà facile praticare operazioni di lunga durata.... Il problema è dunque risolto. Grazie alla pressione si potrà portare alla tensione di 100 il protossido d'azoto contenuto in un dato miscuglio di questo gas e d'ossigeno, e si potrà in tal modo *produrre l'insensibilità senza temere l'asfissia*. Basterà perciò di collocarsi in una campana simile a quelle impiegate negli stabilimenti di aeroterapia. Nelle condizioni indicate l'animale sul quale si opera cade presto nel sonno e nell'anestesia più profonda. Tutto l'apparato della vita di relazione è, per così dire, annichilito; ma l'apparato simpatico rimane intatto: il cuore e la respirazione non sono influenzati in modo alcuno dal protossido d'azoto, e, grazie a questa felice circostanza, se la quantità dal miscuglio gasoso respirato dall'animale è sufficiente, si può conservare quest'animale nell'anestesia più assoluta per ore intiere. Si può toccare la cornea o

(1) Paolo Bert. *Dell'impiego del protossido d'azoto nelle operazioni chirurgiche di lunga durata*. Conferenza tenuta il 24 febbrajo 1880 all'ospitale di San Luigi, raccolta da R. Blanchard.

la congiuntiva per chiudere l'occhio la cui pupilla è dilatata, toccare un nervo di sensibilità messo a nudo, amputare un membro, senza provocare il minimo movimento; la inazione muscolare è veramente straordinaria e l'animale sembrerebbe colpito da morte se i movimenti respiratorii non continuassero a eseguirsi con regolarità perfetta. Tuttavia il sangue conserva il suo colore rosso e la sua ricchezza in ossigeno, il cuore la sua forza e i suoi battiti regolari, la temperatura il suo grado normale. Un'eccitazione portata sopra un nervo centripeto provoca sulla respirazione e sulla circolazione tutti i fenomeni d'ordine riflesso che si producono nell'animale sano. In una parola, tutti i fenomeni detti della vita vegetativa restano inalterati, mentre sono interamente aboliti quelli della vita animale. Quando, dopo un tempo qualunque, si ritira il sacco che conteneva il miscuglio gasoso, si vede l'animale, alla terza o quarta respirazione all'aria libera, ricuperare a un tratto la sensibilità, la volontà, l'intelligenza, come lo prova il desiderio di mordere che in certi casi manifesta subito. Staccato, fugge camminando liberamente e riprende tosto la sua vivacità. »

Da due anni, alcuni eminenti chirurghi degli ospitali di Parigi, Péan e Labbé pei primi, fecero centinaja di grandi operazioni su malati anestesiati col metodo di Paolo Bert; e se non fosse per gli apparecchi necessari ad amministrare il protossido d'azoto sotto pressione, apparecchi di cui per altro tutti gli ospitali potranno esser forniti senza grave dispendio, l'anestesia protoazotata sarebbe già generalmente adottata, tali e tanti sono i vantaggi che essa possiede a paragone di quella del cloroformio e dell'etere. Certo il cloroformio in Francia, l'etere in America e in Inghilterra avranno ancora per molto tempo caldi partigiani. Questi due anestesici classici possiedono qualità che io non voglio sconfessare; ci sarebbe perfino una certa ingratitudine a bandire troppo duramente dagli anfiteatri, dove hanno addormentato tanti orribili tormenti, questi divini rimedii del dolore...

Per amministrare il protossido d'azoto come anestesico bisognava trovare il modo di preparare questo gas con poca spesa e poterne riempire in poco tempo un gasometro di tre o quattrocento litri. De Mirimonde, chirurgo dentista a Parigi, quasi subito dopo l'apparizione del protossido d'azoto in Europa, si occupò della sua preparazione su grande scala.

Siccome il matraccio di vetro di cui si faceva uso per riscaldare il nitrato d'ammoniaca si rompeva di sovente, così egli si servì per alcun tempo d'una storta di gres; ma dovette rinunciarvi, perchè questa non presentava tutte le garanzie di solidità e il suo impiego non andava esente da pericoli. Difatti, nel mese di gennajo 1878, mentre Mirimonde e suo fratello, dottore in medicina alla Facoltà di Parigi, erano occupati nella preparazione del gas, la storta in gres scoppiò projettando sopra di essi il nitrato d'ammoniaca in fusione e bruciandoli ambedue gravemente. Concepì allora l'idea di sostituire alle storte una bottiglia da mercurio, sulla quale fece avvitare un tubo di ferro ricurvo (fig. 61 a pag. 141). Questo tubo comunicava con un serpentino dello stesso metallo immerso nell'acqua fredda. Il gas svolgendosi dalla bottiglia, riscaldata sopra un fornelletto, passa nel serpentino dove il vapore acqueo trascinato dal protossido di azoto si condensa. Il gas, separato dal vapore, passa in una provetta dove si trova uno strato di pietra pomice impregnata di potassa caustica e uno strato di solfato ferroso, essendo le due sostanze separate da uno strato intermedio di pomice. Il gas, prima di arrivare nel gasometro, attraversa una bottiglia a due tubulature piena d'acqua distillata. In tal modo si giunge a riempire un gasometro in breve tempo.

La fabbricazione in grande del protossido d'azoto non va esente da pericoli e richiede molta diligenza ed attenzione. Il nitrato d'ammoniaca, benchè fuso precedentemente, contiene sempre una gran quantità d'acqua. Può succedere che una certa parte del nitrato d'ammoniaca puro o disciolto nell'acqua si condensi nel serpentino

e impedisca lo svolgimento del gas e del vapore acqueo. Un'esplosione della bottiglia da mercurio è allora inevitabile, e non si saprebbe abbastanza raccomandare a quelli che vogliono fabbricare il protossido d'azoto con questo metodo di verificare sempre attentamente se il gas entra nel gasometro, e se qualche parte dell'apparecchio non è chiusa.

L'esplosione d'una bottiglia essendo costata la vita a uno degli impiegati di Mirimonde, stimiamo utile segnalare i pericoli cui si espone la persona che prepara questo gas alla leggera e senza prendere tutte le precauzioni necessarie.

Il gasometro essendo molto imbarazzante e non potendo collocarsi facilmente in un gabinetto, lo si mette per solito in una stanza vicina.

Per poter rendersi conto se il malato inala il protossido d'azoto, il dottor Mirimonde ha attaccato al gasometro un filo che traversa la parete che separa il gabinetto dalla stanza attigua. Questo filo scorre sopra una piccola carrucola e porta alla sua estremità un cilindro di piombo dipinto in rosso scorrente in un tubo di ferro graduato. Quando la parte superiore del gasometro discende, trascina con sè il cilindretto di piombo; il tragitto del cilindro nel tubo indica la quantità di gas assorbito dal paziente. Questa piccola aggiunta all'apparecchio è indispensabile, giacchè permette all'operatore di vedere, se il malato aspira realmente il protossido d'azoto, e se nulla impedisce il passaggio del gas nell'inalatore.

Nei laboratori si ottiene il *protossido d'azoto* scaldando tra 230° e 250° l'azotato di ammoniaca in una storta di vetro munita d'un tubo di svolgimento. Il sale si fonde verso 152° e si decompone a circa 210° in acqua e protossido d'azoto. Se il sale è puro, non deve restar nulla nella storta.

$$AzH^4O,AzO^3 = 2AzO + 4HO.$$

Il protossido d'azoto, come abbiamo già veduto, è molto esplosivo; si decompone ad una temperatura elevata in azoto e ossigeno con sviluppo di calore. Il protossido d'azoto e l'idrogeno in volumi eguali formano una miscela tonante, che esplode all'accostarvi una candela o col passaggio della scintilla elettrica.

$$AzO + H = Az + HO.$$

Se si fa passare una corrente di protossido d'azoto ed una corrente d'idrogeno sopra una spugna di platino leggermente scaldata, si forma acqua e ammoniaca.

$$AzO + 4H = AzH^3 + HO.$$

L'analisi del *protossido d'azoto* si fa, sia facendolo detonare coll'idrogeno in un eudiometro per mezzo della scintilla elettrica, come abbiamo testè indicato, sia coll'ajuto del potassio in una campana ricurva scaldata da una fiamma di spirito di vino. Il potassio brucia l'ossigeno del gas che è assorbito interamente, e rimane l'azoto. Il potassio deve essere in eccesso. La campana ricurva è immersa nel miscuglio e non nell'acqua che viene decomposta dal potassio. Questi due modi d'analisi danno per risultato che un volume di protossido contiene un volume d'azoto e mezzo volume d'ossigeno, o in peso:

Azoto.	63,67	100.
Ossigeno	36,33	

Biossido d'azoto ($AzO^2 = 30$: *in volume* $= 4$; *densità 1,039*). — Questo gas, detto anche *gas nitroso, gas irritante,* fu scoperto da Hales nel 1792. È incoloro: non si può conoscerne il sapore nè l'odore, perchè alla temperatura ordinaria, appena in contatto coll'aria ne assorbe l'ossigeno e si trasforma in vapori rossi che sono: *acido azotoso,* se l'aria è scarsa, $AzO^2 + O = AzO^3$;

acido ipoazotico se l'aria è in eccesso $AzO^2 + 2O = AzO^4$. Questa proprietà d'assorbire immediatamente l'ossigeno permette di riconoscere a prima vista la presenza di questo gas in un miscuglio; è una proprietà che lo distingue da tutti gli altri gas. Si decompone col calore; portato al rosso cupo, dà azoto, protossido d'azoto e acido ipoazotico; al rosso vivo si sdoppia completamente in azoto e ossigeno; una serie di scintille elettriche produce lo stesso risultato. È pochissimo solubile nell'acqua, che ne scioglie soltanto 1/29 del suo volume; venne liquefatto a — 11°, sotto la pressione di 104 atmosfere, da Cailletet. Non è acido, poichè non arrossa la tintura azzurra di tornasole. Non è infiammabile; non mantiene nè la combustione nè la respirazione: un carbone incandescente vi si spegne; ma il fosforo, una volta infiammato, seguita a bruciarvi. Se lo si mescola all'idrogeno, brucia dando una fiamma verde, e se invece di infiammarlo lo si fa passare sopra una spugna di platino, si forma ammoniaca ed acqua: $AzO^2 + 5H = AzH^3 + 2HO$. I sali di protossido di ferro lo assorbono imbrunendosi; si fa uso di questa proprietà per separarlo dai gas come coi può trovarsi mescolato. Allora si comporta come l'ossigeno: 2 equivalenti di questo protossido ne assorbono 1 di biossido e si ha:

$$2FeO + AzO^2 = Fe^2 \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ O^2 \end{matrix} \right.,$$

analogo per la costituzione al sesquiossido di ferro

$$Fe^2O^3 \text{ o } Fe^2 \left\{ \begin{matrix} O, Az \\ O^2 \end{matrix} \right.,$$

O^2 sostituendo O. Funziona quindi come un corpo semplice o come un radicale. Tutti i corpi che si comportano così son distinti col nome di *radicali composti*.

Si ottiene il *biossido d'azoto* decomponendo l'acido azotico con un metallo, di solito il rame. Da un tubo ad imbuto (fig. 63) si versa lentamente l'acido azotico in una bottiglia contenente limatura di rame e acqua destinata a moderare l'azione, e comunicante per mezzo di un tubo adduttore con una campana piena d'acqua; avviene immediatamente una viva reazione. Da principio si svolgono vapori rossi, ma quando l'atmosfera è ritornata incolora, si può raccogliere il gas, che è biossido d'azoto. Durante la reazione, il liquido nella bottiglia diventa azzurrino, causa la formazione d'un sale, *l'azotato di rame*, che possiede questo colore. A contatto del metallo, una parte dell'acido azotico perde i 3/5 del suo ossigeno e si trova ridotto a biossido d'azoto; l'ossigeno liberato si porta sul rame e lo ossida, mentre l'altra parte di acido azotico si combina con quest'ossido e forma con lui l'azotato di rame.

$$Aq + 3Cu + 4AzO^5HO = Aq + 3\,(CuO, AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

La bottiglia dev'essere mantenuta fredda, ed è meglio metter poco acido, benchè l'operazione si rallenti, per evitare una riduzione più completa dell'acido azotico che darebbe in tal caso protossido d'azoto ed azoto.

Sostituendo al rame il mercurio si evita anche meglio la produzione di protossido d'azoto e d'azoto.

Vedremo in seguito come fu utilizzata la facile combinazione dell'ossigeno col biossido d'azoto nella preparazione industriale dell'acido solforico.

Acido azotoso ($AzO^3 = 38$). — L'*acido azotoso* anidro è instabilissimo. Si presenta ordinariamente sotto l'aspetto d'un liquido di color indaco scuro, estremamente volatile. Si decompone colla semplice ebollizione, che ha luogo a bassa temperatura, e produce *biossido d'azoto* e *acido ipoazotico*. Si scioglie senza alterarsi nell'acqua fredda, e questa soluzione, stabile quando è diluita, funziona da corpo ossidante coi composti avidi d'ossigeno, quali i sali di protossido di ferro. È al contrario riduttrice quando la si fa agire sui corpi che cedono facilmente il loro ossigeno; così essa riduce i sali d'oro e di mercurio rimettendo il metallo in libertà.

Lo si prepara facendo giungere in un tubo raffreddato a — 40°, un miscuglio di 4 volumi di biossido d'azoto ed un volume d'ossigeno.

Gli *azotiti* nascono dalla decomposizione incompleta di un azotato sotto l'influenza di un moderato calore. Laonde riscaldando in un pallone di vetro l'*azotato di potassa* si ottiene l'*azotito di potassa;* il prodotto calcinato è trattato coll'alcool che scioglie l'azotito e lascia l'azotato.

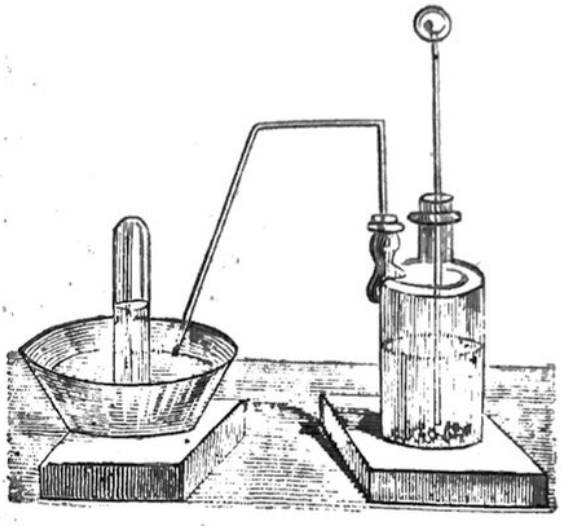


Fig. 63.
PREPARAZIONE DEL BIOSSIDO D'AZOTO.

Acido ipoazotico ($AzO^4 = 46$; *in volume* = 4, *densità allo stato liquido* = 1,451; *allo stato gasoso* = 1,59 a 22°; 2,6 a 26°,7; 2,08 a 60°,2; 1,50 a 154°). — Vedemmo che il *biossido d'azoto* in presenza dell'aria dà origine a vapori rutilanti che sono *acido ipoazotico;* questi vapori, convenientemente raffreddati, danno un liquido giallastro a 0°; giallo rossastro a 10°, rosso bruno a 20°. Assolutamente anidro, cristallizza in prismi a — 9°. Non si sa a chi attribuire la sua scoperta. Nel 1674, Glauber lo indica sotto il nome di *spirito di nitro rosso;* ma solo Gay-Lussac e Dulong ne determinarono bene la composizione nel 1816. È causticissimo e pericoloso a respirarsi; ingiallisce e corrode la pelle. Molto impropriamente chiamato *acido*, poichè non si combina mai colle basi, lo si indica sovente con un nome speciale, non alludendo ad una acidità che non possiede, quello di *ipoazotide*. Il suo carattere più saliente è quello di sdoppiarsi in acido azotico e in biossido d'azoto quando sia messo in contatto coll'acqua alla temperatura ordinaria.

Se si apre una bottiglietta piena d'*acido ipoazotico* sotto una provetta piena d'acqua, il biossido d'azoto sale nella provetta la cui acqua si fa acida, poichè viene a contenere acido azotico; se si versa senz'altro l'*acido ipoazotico* nell'acqua, essa diventa parimente acida, ma nello stesso tempo si svolgono vapori rutilanti. I risultati variano dunque secondo che l'acido ipoazotico si decompone nell'acqua al riparo dall'aria o nell'acqua esposta all'aria. Ma queste differenze trovano la loro spiegazione nel modo con cui si compone il biossido d'azoto.

Questa reazione si esprime colla formula:

$$3AzO^4 = 2AzO^5 + AzO^2.$$

Si prepara l'*acido ipoazotico* colla decomposizione dell'*azotato di piombo* preventivamente ridotto in polvere, indi scaldato in una capsula sino a che l'acqua ne sia scacciata completamente, vale a dire fino al momento in cui cominciano a svolgersi i vapori rutilanti. Il sale così disseccato è introdotto in una storta di vetro verde (fig. 64) il collo della quale entra in un tubo ad U circondato da una miscela frigorifera. Il sale si decompone in ossido di piombo che resta nella storta, in acido ipoazotico, che si condensa nel tubo ad U, ed in ossigeno che si svolge dall'estremità di questo tubo:

$$PbO, AzO^5 = PbO + AzO^4 + O.$$

Acido azotico o nitrico ($AzO^5 = 54$; *monoidrato, densità* $= 1{,}52$; *tetraidrato* $= 1{,}42$). — Si attribuisce a torto la scoperta dell'*acido azotico* a Raimondo Lullo (1); poichè molto prima di lui lo si era impiegato come dissolvente; ma fu lui che gli diede il nome di *acqua forte*, ancora usato in commercio; e che imaginò il *nitro dolcificato*, miscela di acido azotico e spirito di vino, impiegata in medicina.

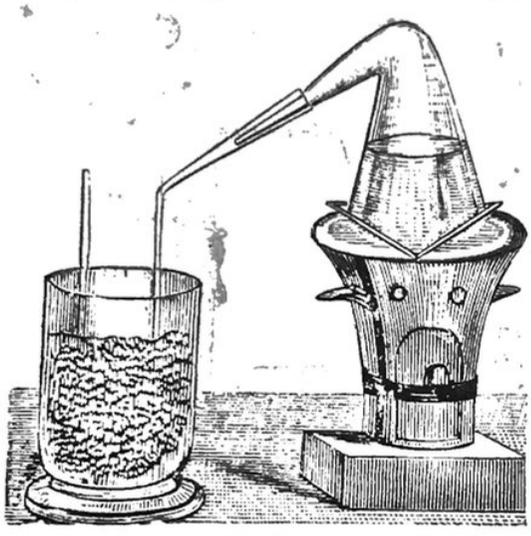


Fig. 64.
PREPARAZIONE DELL'ACIDO IPOAZOTICO.

L'*acido nitrico* puro è un liquido incoloro; quando è al massimo di concentrazione, vale a dire quando contiene la minima quantità d'acqua possibile, è formato d'un equivalente d'acido e di un equivalente d'acqua. Quando gli si vuol levare questa acqua esso si decompone spandendo nell'aria vapori bianchi, ma poco abbondanti, e produce un odore piccante particolare. È l'*idrato* più stabile; perciò lo si ottiene sempre distillando l'acido nitrico concentrato o diluito. L'acido azotico è decomposto al calor bianco in ossigeno e azoto; a un calore meno forte in acido ipoazotico e ossigeno. La luce produce prontamente lo stesso effetto, e la sua azione è tanto più forte quanto più l'acido nitrico è concentrato. L'*acido ipoazotico* prodotto si scioglie dalla parte non decomposta e la colorisce. Se l'acido azotico è diluito nell'acqua la luce non ha più azione. L'idrogeno decompone l'acido azotico sotto l'influenza del calore; si forma dell'acqua e l'azoto si libera: $AzO^5,HO + 5H = Az + 6HO$;

(1) RAIMONDO LULLO, uno dei più celebri alchimisti del medio evo (1235–1314) nato a Palma. Passò la gioventù tra le feste e i piaceri alla corte del re d'Aragona, Giacomo I. Perdutamente innamorato d'una giovinetta di Majorca chiamata Ambrosia de Castello, la sollecitava tanto ch'essa gli scoperse d'avere uno spaventoso cancro al seno. Colpito d'orrore, Raimondo Lullo rinunciò al mondo ed entrò in un chiostro in età di appena trent'anni. Ivi si dedicò allo studio delle scienze naturali e della teologia con ardore. Avendo concepita l'idea d'una crociata, intraprese immensi viaggi attraverso l'Europa, poi in Africa, dove fu lapidato mentre predicava il cristianesimo. Sempre viaggiando, scrisse di chimica, fisica, medicina e teologia. L'avevano sopranominato il *Dottore illuminato*. Cercando la pietra filosofale per la via umida e impiegando la distillazione come mezzo, fissò l'attenzione sui prodotti della decomposizione dei corpi.

può anche decomporlo alla temperatura ordinaria producendo acqua ed ammoniaca: $AzO^5, HO + 8H = AzH^3 + 6HO$. Il jodio, il solfo, il carbonio, il fosforo, lo decompongono ugualmente producendo uno dei loro acidi ed acido ipoazotico. Anche le materie organiche lo decompongono colla stessa facilità

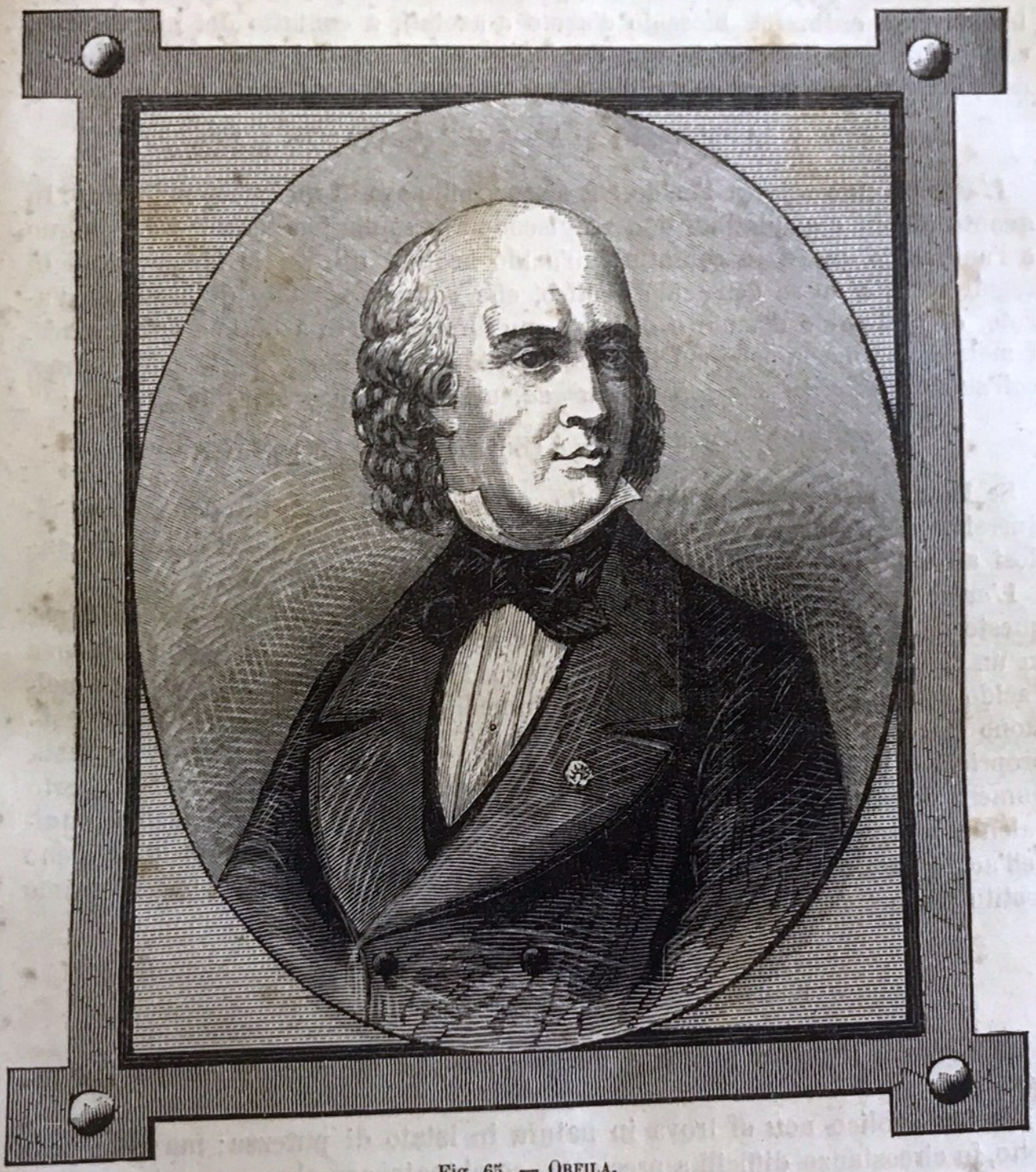


Fig. 65. — Orfila.

dando prodotti variabilissimi, tra i quali c'è sempre l'acido ipoazotico; gli è per ciò che quando cade sulla pelle o sulle unghie queste ingialliscono subito.

Molti metalli lo decompongono parzialmente sciogliendosi in esso; ma, contrariamente a ciò che succede generalmente coi metalloidi, più esso è concentrato e meno energicamente i metalli sono attaccati. Al massimo di concentrazione l'acido azotico non agisce che sui metalli ossidabilissimi come il potassio, il

sodio, lo zinco. Messo in contatto col ferro, non soltanto l'acido concentrato non resta attaccato, ma fa perdere al ferro la proprietà di attaccare l'acido diluito. In tale stato il ferro si dice *passivo;* ridiventa attivo e attacca violentemente l'acido diluito quando lo si tocca con una verga di rame.

L'acido del commercio, diluito in un volume d'acqua pari al suo, dà alla temperatura ordinaria biossido d'azoto e azotati, a contatto dei metalli che, come il rame e il mercurio, non decompongono l'acqua a freddo in presenza degli acidi. Questa reazione è utilizzata per la preparazione del biossido d'azoto:

$$3Cu + 4AzO^5 + HO = AzO^2 + 3\,(CuO,AzO^5) + HO.$$

L'argento non attacca l'acido che sotto l'influenza di un calore moderato. In quanto all'oro e al platino, non reagiscono a nessuna temperatura. Lo stagno e l'antimonio, messi in contatto coll'acido azotico diluito si trasformano in ossidi acidi, a spese dell'acido azotico, che passa allo stato di biossido d'azoto, di protossido d'azoto o d'azoto, con formazione di azotato d'ammoniaca. I metalli che decompongono l'acqua a freddo in presenza degli acidi danno, coll'*acido diluito del suo volume d'acqua,* un azotato e protossido d'azoto:

$$4Zn + 5AzO^5 + HO = 4\,(ZnO,AzO^5) + AzO + HO.$$

Se l'acido fosse stato molto diluito, potrebbe prodursi idrogeno, che ridurrebbe parzialmente l'acido allo stato d'ammoniaca e quest'ultima unendosi all'acido indecomposto, darebbe azotato d'ammoniaca.

L'*acido azotico* ossida e spesso distrugge le materie organiche, ed è per questo che scolora l'indaco. Quest'azione serve a riconoscere la sua presenza in un liquido; basta versare alcune gocce d'una dissoluzione d' indaco nell'acido solforico: la scolorazione sarà immediata se nell'acido solforico esistono tracce di acido azotico. Esso colora in giallo la lana e la seta, e questa proprietà è usufruita nella tintoria. L'acido azotico, agendo sopra un certo numero di carburi d'idrogeno, dà luogo a fenomeni di *sostituzione*. Un equivalente d'idrogeno del carburo forma acqua con un equivalente d'ossigeno dell'acido azotico, che è ridotto allo stato di acido ipoazotico. Quest' ultimo sostituisce nel carburo l'equivalente d'idrogeno levato; così:

$$\underset{\text{Benzina}}{C^{12}H^6} + AzO^5,HO = \underset{\text{Nitrobenzina.}}{C^{12}H^5AzO^4} + H^2O^2$$

La *Chimica organica* presenta un grandissimo numero di queste *sostituzioni* (1).

L'acido azotico non si trova in natura in istato di purezza; ma vien prodotto, in circostanze difficili a precisare, combinato con alcuni ossidi metallici, come la potassa, la soda, la calce, la magnesia o l'ammoniaca. Le piogge, durante i temporali, portano dalle alte regioni atmosferiche l'azotato di ammoniaca e perfino l'azotato di calce; l'acido azotico si è prodotto sotto l'influenza della folgore.

Perfino nelle nostre abitazioni le mura umide delle cantine e dei piani ter-

(1) L. Troost, *Trattato di Chimica.*

reni si coprono di efflorescenze bianche setacee, che sono azotato di calce. Il muro fornisce la calce; l'aria, colle diverse emanazioni che riceve, fornisce gli elementi dell'acido. Finalmente, dice Malagutti, in molte località, nelle Indie, in Egitto, nel Perù, il suolo stesso è più o meno ricco di azotati che si isolano liscivando le terre. È in America sopratutto, nel Perù e nel Chilì in ispecie, che se ne trovano quantità veramente prodigiose. Alcuni altipiani elevati un migliajo di metri sul livello dell'oceano Pacifico presentano giacimenti inesauribili di *azotato di potassa* o *salnitro*. I Peruviani usufruiscono industrialmente un miscuglio naturale di sabbia, argilla e azotato di potassa in cui questo sale si trova sino all'enorme proporzione del 65 %. Il miscuglio è sì duro che bisogna ricorrere al piccone e alla mina per attaccarlo. Quando si possiede questo sale o qualunque altro azotato, è facile ottenere l'acido azotico isolato.

Il metodo impiegato per procurarsi l'*acido azotico* nei laboratori è quel medesimo che indicava Basilio Valentino nel XV secolo. Si tratta l'*azotato di potassa* coll'acido solforico in una storta di vetro, il collo della quale entra in quello di un pallone tubulato. S'introduce l'azotato in polvere grossolana nella storta, indi si versa l'acido per mezzo d'un tubo ad imbuto che penetra fin nella storta perchè il collo non s'imbratti d'acido solforico, che sarebbe trascinato dall'acido nitrico durante la distillazione; si chiude parzialmente la tubulatura del pallone con un imbuto di vetro; non bisogna impiegare turaccioli di sughero i quali, decomposti dai vapori dell'acido, lo altererebbero. Si fa giungere una leggera corrente d'acqua fredda sul recipiente per agevolare la condensazione dei vapori. La teoria indicherebbe che per avere il miglior risultato bisogna impiegare, per 1 equivalente d'azotato, 1 equivalente d'acido solforico; ma quando si vuole operare così, la reazione procede normalmente sinchè metà dell'azotato sia decomposta, poi si arresta; se allora si scalda più fortemente, la massa si fonde, poi si gonfia e svolge abbondanti vapori rossi d'acido ipoazotico risultanti dalla decomposizione dell'altra metà dell'acido azotico.

La pratica ha dimostrato che, per riuscire completamente, bisogna impiegare per 1 equivalente d'azoto, 2 equivalenti d'acido solforico idrato. Con questo mezzo si libera tutto l'acido nitrico e nella storta rimane del bisolfato di potassa.

$$KO,AzO^5 + 2SO^3,HO = (KO,HO,2SO^3) + AzO^5,HO.$$

La reazione peraltro non è così semplice nell'operazione; sul principio tutto l'acido solforico che non si è combinato, ritiene l'acqua con tanta energia da non permettere che l'acido azotico ne prenda la quantità che gli è necessaria e siccome, alla temperatura della reazione, non può esistere senza acqua, si decompone in ossigeno e acido ipoazotico, quest'ultimo sotto forma di vapori rossi; ma dopo un po' di tempo l'acido solforico essendosi tutto combinato, l'acido azotico può prendere il suo equivalente d'acqua: la sua decomposizione si arresta e i vapori rossi spariscono. Ma nella distillazione l'acqua essendo libera, l'acido ne trascina con sè più del bisogno; e quando l'operazione volge al suo termine l'acido che rimane da distillare non trovandone più abbastanza si decompone parzialmente come da principio. Durante

l'operazione la massa è alquanto pastosa, ma non tarda a diventare liquida affatto e finalmente non si vedono più che alcune bollicine di vapori nitrosi che si svolgono. Finalmente la fusione diventa tranquilla quando la decomposizione è terminata. La materia che rimane nella storta si solidifica e prende un aspetto di porcellana: è il *bisolfato di potassa*. L'acido azotico distillato è colorato dall'acido ipoazotico che vi si è disciolto. Ad operazione terminata fa d'uopo smontare l'apparecchio e versare il bisolfato, mentre è ancora in fusione, sopra una lastra o in una capsula di platino; diversamente sarebbe difficile liberarne la storta che inoltre si spezza di frequente durante il raffreddamento della massa.

Si vede che in questa operazione, così al principio come alla fine, la mancanza d'acqua determina la decomposizione di una parte dell'acido.

Industrialmente si impiega lo stesso metodo; soltanto la natura e la forma degli apparecchi differiscono. Girardin così descrive la fabbricazione attuale:

« Prima di tutto si sostituisce all'*azotato di potassa* il *nitro del Chilì* o *azotato di soda*, che è d'un prezzo meno elevato. Per 100 parti di questo azotato s'impiegano 65 parti d'acido solforico a 66 gradi, ridotti a 62 o 63 gradi con una quantità d'acqua sufficiente. Questa proporzione d'acido è maggiore di quella che indica la teoria, ma un eccesso è necessario per ottenere la decomposizione completa del sale impiegato. Questa si effettuava un tempo entro cilindri di ghisa disposti orizzontalmente in un fornello appropriato; ma ora si trova migliore l'uso d'una vasta caldaja, pure di ghisa, *A* (fig. 66), nella quale si possono caricare 400 chilogrammi di sale. La caldaja di ghisa è posta nel centro d'una costruzione in mattoni; ad uno dei lati si trova il focolare *F*, e in *cc* una apertura chiusa da una piastra di ghisa. Si luta il coperchio della caldaja con argilla; si adatta alla sua tubulatura *B* un'allunga rigonfia di vetro *C*, destinata a condurre i vapori acidi in vasi di gres *D*, *D'* *D''*. Questi vasi, in numero di dodici, sono messi in fila uno dopo l'altro e comunicano tra loro per mezzo di tubi curvi *a*, *a'* *a''* di gres; l'ultimo vaso è in comunicazione con un camino che assorbe tutti i gas non condensati. In ciascuno di questi vasi, s'introduce dalle tubulature *b*, *b'*, *b''*, il terzo del loro volume d'acqua o d'acido azotico debole, che agevola la condensazione dei vapori emanati dalla caldaja. Questi vapori sono abbastanza caldi per rettificare e imbiancare l'acido del primo recipiente. Quello che si ottiene nei successivi è giallo rossastro. Si giunge a scacciare il cloro e l'acido ipoazotico che lo colorano, riscaldando i vasi coi prodotti della combustione che, sollevando il registro *d*, si fanno passare nel condotto *E*, invece di lasciarli entrare, come al solito, nel camino orizzontale *G*, che li porta in un gran camino centrale.

« L'acido che si ottiene coll'operazione non segna sempre ugualmente 36 gradi come esige il commercio; è spesso a un grado superiore, ma lo si riduce al grado voluto allungandolo con acqua. Teoricamente l'*azotato di soda* del commercio dovrebbe fornire 134 per 100 d'acido a 36 gradi, ma in pratica raramente supera il rendimento di 127 a 129. Nella caldaja si trova come residuo un solfato acido di soda che viene utilizzato nella fabbricazione della soda artificiale. »

Sainte-Claire Deville, nel 1849, riuscì a ottenere l'*acido azotico anidro*, facendo

passare una lentissima corrente di cloro secco nell'azotato d'argento secco e mantenuto ad una temperatura di circa 60°, in un tubo ad U.

$$AgO, AzO^5 + Cl = AgCl + AzO^5 + O.$$

La reazione non comincia che a 90°, producendo acido ipoazotico; ma essa continua poscia a 60° e si ottiene acido azotico anidro cristallizzato in bei prismi, così instabile per altro, che non si può conservarlo nemmeno nei tubi di vetro chiusi col cannello ferruminatorio.

L'*acido azotico* ha numerose applicazioni, e in Francia se ne consumano annualmente circa sei milioni di chilogrammi. Quando è *monoidrato* e presenta l'aspetto d'un liquido bianco, di odore sgradevole, è conosciuto sotto il nome d'*acido fumante,* perchè spande fumi bianchi in contatto dell'aria ed attacca profondamente i tessuti organici. *Concentrato,* è un veleno dei più violenti. Nel 1863 un professore di chimica all'Istituto di Edimburgo, il signor Stewart

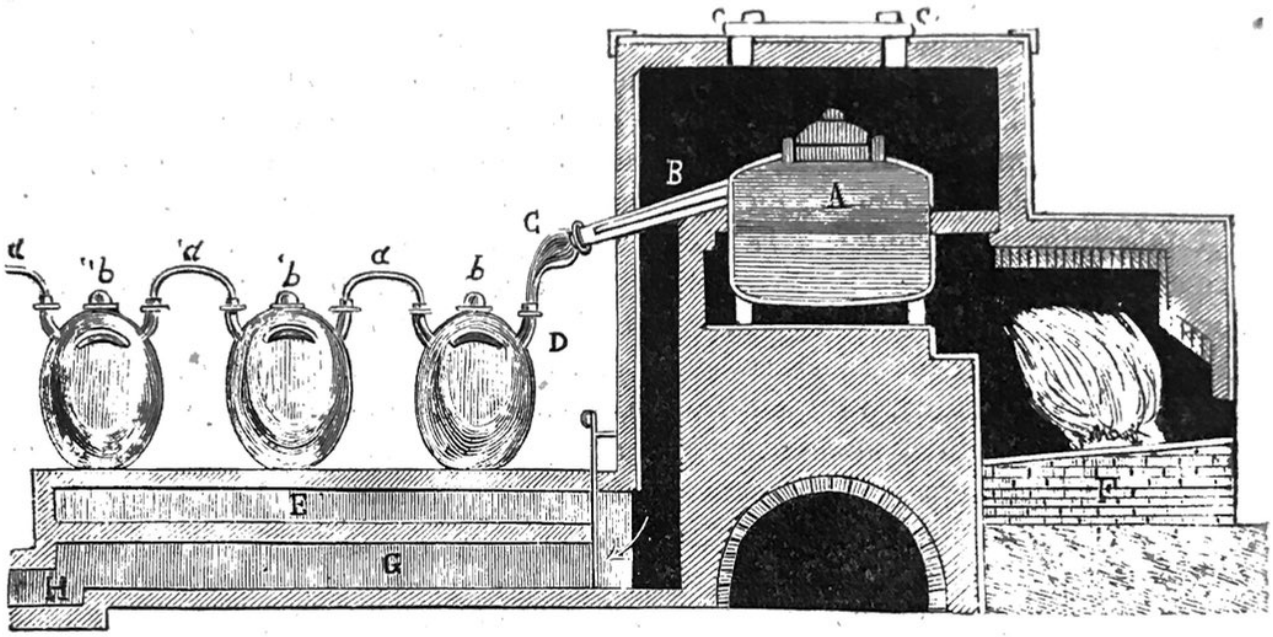


Fig. 66. — Preparazione industriale dell'acido azotico.

e il suo assistente, morirono per aver respirato durante alcuni minuti i vapori d'una bottiglia d'acido fumante, spezzatasi per caso. Siccome è uno degli agenti più frequentemente impiegati nelle arti, stimiamo utile avvertire che se per sbadataggine una persona avesse bevuto l'*acqua forte,* bisognerebbe amministrarle, in abbondanza e colla massima prontezza, bevande dolcificanti, latte, acqua gommata, e, come neutralizzante, magnesia calcinata stemperata nell'acqua, acqua di calce, o una soluzione saponata.

La medicina si serve dell'acido concentrato per distruggere le piccole escrescenze di carne, le verruche; per cauterizzare le piaghe invelenite, le ulceri, ecc. La sua azione ossigenante, che si esercita in una maniera così generale, lo fa impiegare per la preparazione industriale degli azotati d'argento, di mercurio, di piombo e di rame, nella fabbricazione dell'acido solforico; in quella dell'acido ossalico coll'ossidazione dell'amido o dello zucchero, del precipitato rosso, delle micce fulminanti; nell'assaggio degli olii, ecc. È un agente prezioso per attaccare, sciogliere o semplicemente disrugginire

i metalli; fare il saggio delle monete, operare l'affinamento dell'oro e del platino, l'indoratura su ottone. I cappellai ne fanno uso per sciogliere il mercurio destinato alla preparazione dei peli da feltrarsi; i pirotecnici per cangiare il cotone in una polvere eccessivamente combustibile; i tintori e gli stampatori di tessuti per colorare i foulards di seta in giallo e aranciato, per tingere le cimosse delle stoffe in pezza, ecc.

L'incisione in rame detta all'*acqua forte* consiste nell'intaccare un metallo coll'acido azotico allungato con acqua, il quale scioglie e scava il rame e l'acciajo (fig. 62 a pag. 145). Per incidere all'acquaforte sul rame si prende una lastra ben levigata di questo metallo in istato di purezza; la si mette sopra un fuoco dolce e per mezzo d'uno strofinaccio di seta la si copre d'una vernice che, rammollita dal calore, si stende facilmente sulla sua superficie. Poi si capovolge la lastra e la si lascia esposta al fumo d'una candela fumosa. Il nerofumo incorporandosi colla vernice le dà una tinta nera. Ciò fatto, per tracciare un disegno, la copia di un quadro, ecc., si pone sulla lastra un foglio di carta dov'è tracciato il ricalco del disegno che si vuole eseguire, e col mezzo d'un *punteruolo per ricalcare,* ch'è un ago più o meno fino munito d'un manico, si seguono le linee prima tracciate in modo da levare la vernice e denudare il metallo secondo il disegno che si vuol ottenere. Dopo il lavoro della punta sul rame verniciato, rimane da attaccare la lastra coll'acqua forte.

A tale intento si contorna la lastra con un orlo di cera, e, nel bacino così formato, si versa l'acido azotico che si lascia agire sul metallo per una mezz'ora od un'ora, secondo la forza dell'acido e la profondità che si vuol dare all'incavo. Vi sono luoghi nella lastra che devono essere intaccati più profondamente degli altri, vale a dire che, secondo l'espressione consacrata, si devono *mordere* più o meno; si ritira dunque l'acqua forte che copriva la lastra, questa si lava e si fa seccare; si coprono quindi le parti che devono restar leggere, come il cielo e gli sfondi, con uno strato di vernice per preservarle dall'acido, e si sottopone il resto all'azione più prolungata dell'acqua forte. Si chiamano *acqueforti d'incisore* le incisioni ottenute coll'impiego successivo dell'acqua forte e del bulino. È il sistema quasi unicamente usato oggidì.

Ammoniaca ($AzH^3 = 17$, *in volume* $= 4$; *densità* $= 0{,}596$). — La scoperta del *gas ammoniaco* è attribuita a Kuncket, nel 1612; ma esso fu preparato e studiato per la prima volta da Priestley. Scheele riconobbe la natura dei suoi elementi; ma solo Berthollet (1) ne diede, nel 1875, la esatta composizione.

Questo composto binario è generalmente conosciuto in commercio sotto il nome di *alcali volatile;* il suo nome scientifico è *azoturo d'idrogeno;* il suo nome volgare di *ammoniaca* è derivato dal nome del sale *ammoniaco,* o cloridrato d'ammoniaca impiegato per ottenerlo, e la cui origine etimologica è *Ammonia,* vasta contrada sabbiosa ad occidente dell'Egitto, nel litorale me-

---

(1) Berthollet (Claudio Luigi) celebre chimico (1748-1822); prima medico del duca d'Orleans, abbandonò la sua professione per lo studio della chimica. Successivamente membro dell'Accademia delle scienze, dell'Istituto, professore alla Scuola normale, senatore sotto l'impero, pari sotto la Restaurazione, ebbe tutti gli onori che i suoi lavori gli meritavano. Sotto la Repubblica si occupò a moltiplicare i mezzi di difesa; durante la spedizione d'Egitto fece curiose ricerche sul *natron* (sale di soda). Fondò la società scientifica d'Arcueil, scoperse le proprietà scoloranti del cloro, l'impiego del carbone per disinfettare l'acqua, imaginò parecchi composti fulminanti, ecc.

diterraneo, celebre nell'antichità per un tempio dedicato a Giove Ammone, vale a dire a Giove delle sabbie (dal greco *ammos*, sabbia). In quella regione poverissima di vegetali, il combustibile è raro e per far fuoco si usufruisce lo sterco di camello, che, disseccato al sole, brucia senza fiamma come l'esca. La fuliggine proveniente da questo combustibile, impregnata di materie organiche e di sale, contiene il *cloridrato d'ammoniaca*. Lo sterco dei nostri buoi, assoggettati ad un regime salato, darebbe lo stesso prodotto. Questa fuliggine ammoniacale è venduta al Cairo, dove in varie officine si procede al suo trattamento. Raccolta e scaldata in larghe bottiglie di vetro o *matracci*, alti circa mezzo metro e terminati da un collo di alcuni centimetri, questa fuliggine lascia svolgere il *sale ammoniaco*, che si attacca in crosta compatta alla volta dell'apparecchio distillatorio. Quando l'apparecchio è ben raffreddato, si spezza il recipiente e si ritirano pani di forma semi-orbicolare. Fino al principio del secolo gli stagnatori e i fonditori di metallo, i tintori, i medici e i chimici facevano venire questo prodotto dal Cairo.

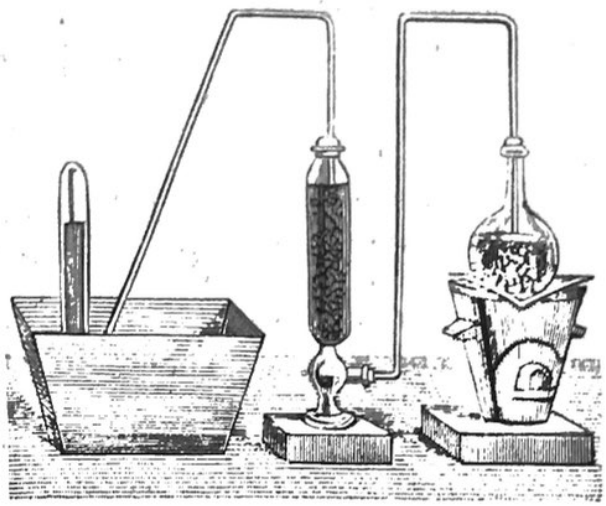


Fig. 67. — PREPARAZIONE DEL GAS AMMONIACO.

Oggi per ottenere il *gas ammoniaco* si polverizzano sale ammoniaco e calce separatamente; poi si mescolano in parti uguali, e s'introduce il tutto in un piccolo matraccio, al quale si adatta un tubo ricurvo per raccogliere il gas sopra un bagno di mercurio (fig. 67). Quando s'è introdotto il miscuglio nel matraccio vi si stende sopra uno strato di calce polverizzata, destinata ad assorbire l'acqua che si svolge durante l'operazione. La calce si decompone, così pure l'acido cloridrico; si forma acqua, il cloro si unisce al calcio, e l'ammoniaca si svolge:

$$AzH^3,HCl + CaO = HO + CaCl + AzH^3.$$

Ma è sopratutto allo stato di dissoluzione nell'acqua o di *ammoniaca liquida* che s'impiega questo prodotto. Per ottenerlo, s' introduce il *cloridrato d'ammoniaca* in una storta di gres (fig. 68) in seguito alla quale si dispongono delle bottiglie a doppia tubulatura: questo modo di disporre le bottiglie si chiama *apparecchio di Woulf*.

La storta di gres *A* è posta in un fornello a riverbero; le si adatta un tubo di sicurezza *B*, pescante nel fondo della prima bottiglia, la quale contiene poc'acqua destinata a trattenere le impurità del gas, e che si dice perciò *bottiglia lavatrice* o di *lavamento*. Si dispone nella sua tubulatura mediana un cannello dritto *C*, che pesca per circa due millimetri nel liquido, dall'altra tubulatura parte un cannello piegato due volte ad angolo retto, il quale, con un ramo si interna solo pochi millimetri nella bottiglia e coll'altro, più lungo, scende in fondo della bottiglia seguente piena d'acqua per metà e disposta come la precedente. Si mette in seguito un terzo apparecchio, e l'ultimo cannello pesca nell'acqua di un vaso qualunque, la quale serve sol-

tanto a far pressione. La terza bottiglia è ugualmente piena d'acqua a metà. I tubi dritti *C*, *C'*, *C''* sono destinati a stabilire una comunicazione coll'atmosfera affinchè l'equilibrio di pressione possa sempre mantenersi, e sia evitato l'assorbimento, ossia il passaggio del liquido d'una bottiglia in quello dell'altra che la precede, causa un cambiamento nell'elasticità del gas. Questi cannelli si chiamano perciò appunto *tubi di sicurezza*. Quando tutta l'aria che si trovava nello spazio vuoto della storta e della prima bottiglia è espulsa, il gas che arriva vien trattenuto interamente finchè l'acqua non ne è satura. Mentre il gas si scioglie, la temperatura si eleva e il volume aumenta circa di un terzo; la soluzione d'ammoniaca, essendo più leggiera dell'acqua, bisogna che i tubi adduttori *D*, *D'*, *D''* peschino nel fondo delle bottiglie.

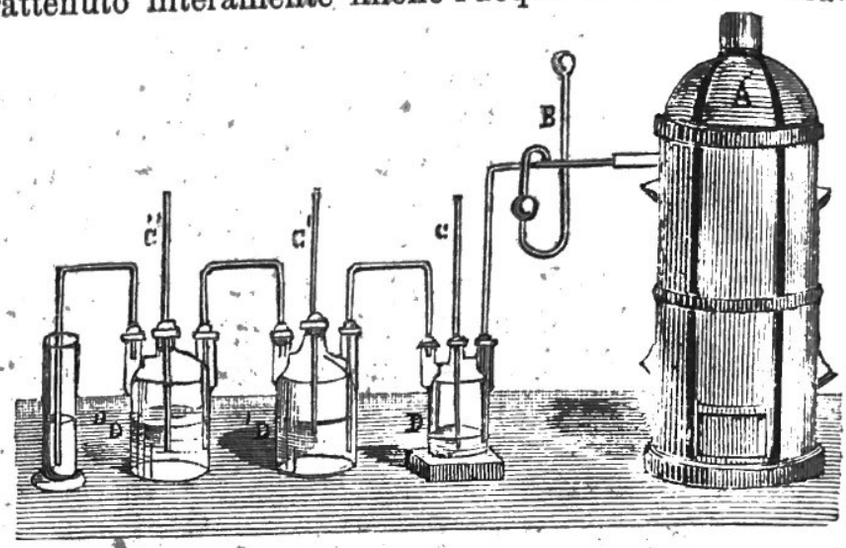


Fig. 68. — Preparazione dell'ammoniaca liquida.

Di solito, per preparare questa dissoluzione s'impiega di preferenza il *solfato d'ammoniaca* invece del *cloridrato* che è più caro; però, siccome il primo è meno puro, si mette nella bottiglia lavatrice una soluzione di potassa destinata a trattenere l'acido carbonico proveniente dal carbonato d'ammoniaca mescolato col solfato. Ecco la reazione:

$$AzH^3,HO,SO^3 + CaO = CaO,SO^3 + HO + AzH^3.$$

Abbiamo detto che si ottiene questa dissoluzione sottomettendo alla distillazione insieme alla calce le acque ammoniacali provenienti dalla fermentazione delle urine, o quelle che provengono dalla depurazione del gas illuminante o dalla distillazione del carbon fossile. Vi sono varii modi di trattare queste acque ammoniacali, e sono descritti da G. Girardin.

Ora si saturano in grandi vasche di legno con acido solforico e cloridrico, in modo da decomporre i diversi sali ammoniacali e ridurre l'alcali allo stato di solfato o di cloridrato. Tutti gli acidi gasosi o volatili si disperdono nell'aria; gli olii empireumatici o il catrame e gli altri corpi stranieri si riuniscono in fondo alle vasche. Si chiarificano i liquidi e si concentrano a fuoco nudo in caldaje di piombo fino alla produzione d'una pellicola; si abbandonano quindi alla cristallizzazione. Ora, nei siti dove il prezzo dell'acido cloridrico è elevato, si procede in un modo più complicato, ma ingegnosissimo. Il liquido ammoniacale della distillazione vien filtrato a più riprese sopra strati di polvere di gesso: avviene una doppia decomposizione per effetto della quale si forma del carbonato di calce solido e del solfato d'ammoniaca che resta in soluzione:

$$2AzH^3,2HO,3CO^2 + 2(CaO,SO^3) = 2AzH^3,2HO,2SO^3 + 2(CaO,CO^2) + CO^2.$$

Sesquicarbonato d'ammoniaca.	Solfato di calce.	Solfato d'ammoniaca.	Carbonato di calce.	Acido carbonico.

Si concentrano i liquidi fino a 19° o 20°; vi si aggiunge una quantità equivalente di cloruro di sodio, poi si fa bollire rapidamente in caldaje. I due sali in presenza scambiano le loro basi e i loro acidi, e ne risulta solfato di

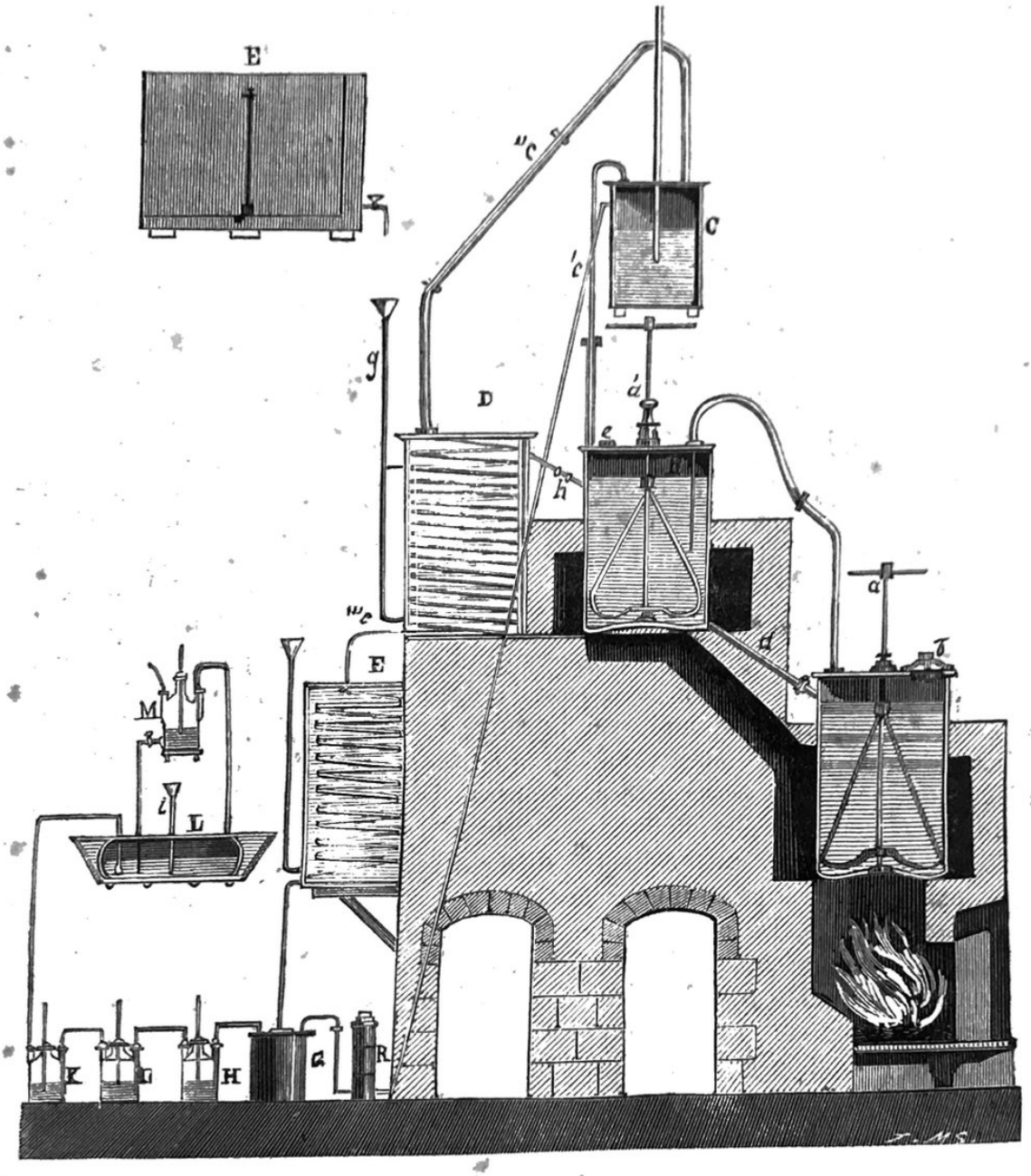


Fig. 69. — Apparecchio Mallet per l' estrazione dell'ammoniaca.

soda che per la massima parte si deposita, e cloridrato di ammoniaca solubilissimo alla temperatura dell'ebollizione:

$$AzH^3,HO,SO^3 + NaCl = AzH^3,HCl + NaO,SO^3.$$

Quando i liquidi sono concentrati sufficientemente, si decantano nei cristallizzatoi; il sale ammoniaco si separa e cristallizza, mentre il restante del solfato di soda resta nelle acque madri.

Qualche volta, come in Francia, si scaccia dalle acque ammoniacali l'alcali volatile che vi si trova, facendo uso del sistema e dell'apparecchio ideato da Mallet (fig. 69 a pag. 161). Due caldaje di forte lamiera *A* e *B*, capaci di 1200 litri, son diposte a gradini sopra un forno ordinario; ma la caldaja inferiore *A* riposa sul focolare e la superiore *B* è riscaldata dal calore perduto e dai vapori della prima. Esse comunicano fra loro in alto, per mezzo di un tubo curvo *c*, destinato alla trasmissione de' vapori dall'una all'altra, e in basso per mezzo di un altro robinetto *d*, che ha per oggetto di far passare i liquidi da *B* in *A*, donde effluiscono per un tubo a robinetto, quando sono completamente esauriti. S'introducono successivamente in queste caldaje le acque ammoniacali e un latte di calce, e si ha per risultato la liberazione dell'alcali volatile e la formazione di carbonato di calce, di solfuro, di cianuro, di solfocianuro e di cloruro di calcio, che restano nelle acque esaurite. Le acque ammoniacali da trattarsi giungono già calde pel tubo a robinetto *h* del refrigerante *D*, chiuso da tutte le parti e che alimenta, per mezzo d'un tubo a robinetto *g*, un serbatojo *E*, posto in alto dell'officina. Il latte di calce viene introdotto dall'apertura *e* che poi viene turata. Ogni caldaja è munita d'un agitatore *a*, *a'* manovrato di quando in quando da un operajo. Un' entrata d'uomo *b* è praticata nel coperchio per la pulitura dei recipienti. Il gas ammoniaco uscente dalla caldaja *A* viene a gorgogliare nel liquido della caldaja *B* e si unisce al gas di questa; indi passa in un lavatore *C*, arriva poscia nel serpentino del refrigerante *D*, indi in quello del refrigerante *F*, che è raffreddato con acqua ordinaria. L'acqua che si è condensata nei due serpentini e il gas ammoniaco giungono nel vaso *G*. Una pompa *R* riprende l'acqua satura e colorata, e la fa passare dal vaso *G* nel lavatore *C*, da cui si estrae di quando in quando per introdurla nella caldaja *C* onde ricavarne il gas alcalino una seconda volta. In quanto al gas non condensato, esso sfugge dal vaso *G* e passa successivamente in un *apparecchio di Woulf*. La bottiglia *H* contiene olio d'oliva, destinato a trattenere alcuni carburi d'idrogeno, la bottiglia *I* contiene lisciva di soda per finire di liberare il gas da ogni materia odorante straniera; finalmente la bottiglia *K* è per metà riempita d'acqua pura. Da quest'ultimo vaso lavatore il gas passa in un gran cilindro di piombo *L*, contenente acqua o acidi, secondo che si vuole avere l'ammoniaca liquida o un sale ammoniacale. Il cilindro è raffreddato da una corrente d'acqua continua; esso porta un tubo ad imbuto *i* per l'introduzione dell'acqua o degli acidi, e un altro tubo che conduce l'eccesso di gas in una bottiglia *M* contenente acqua. Quando quest'ultima è saturata, la si versa nel gran cilindro *L*, per mezzo d'un tubo a robinetto. Atteso il modico prezzo delle materie prime e la buona disposizione dell' apparecchio Mallet, 100 chilogrammi d'ammoniaca a 21° o 22° costano soltanto 50 lire. Senonchè essa è sempre un po' colorata e conserva un odore che rammenta la sua origine; ma l'esperienza ha provato che nelle applicazioni industriali dà risultati buoni quanto quelli dell'alcali purissimo.

L'*ammoniaca* pura o *azoturo d'idrogeno* è un gas incoloro, di odore penetrante, vivo, caratteristico; non si trova nell'aria che in pochissima quantità, tuttavia se ne produce sempre nella decomposizione delle materie organiche. Certi ossidi di ferro e di manganese ne contengono; la ruggine che si forma

sugli istrumenti di ferro o d'acciajo ne rinchiude spesso. Prima di questa scoperta si credeva che l'ammoniaca non potesse provenire che dalla decomposizione del sangue, risultato d'un delitto, e forse questa circostanza ha fatto talvolta condannare un innocente. L'ammoniaca si forma anche per la respirazione degli animali. Si può liquefare questo gas assoggettandolo a un grande abbassamento di temperatura o ad una forte pressione; si può anche solidificarlo. Esso non mantiene nè la respirazione dagli animali, nè la combustione, e non è infiammabile all'aria; ma lo si può far bruciare nell'ossigeno; allora manda una fiamma gialla. Se lo si mescola a una quantità conveniente d'ossigeno in una bottiglia, si può far detonare il miscuglio avvicinandovi la fiamma d'una candela.

Ha una reazione alcalina molto energica; inverdisce il siroppo di viole, abbruna la tintura gialla di curcuma e rimette al turchino quella di tornasole già arrossata da un acido. Avvicinandogli il tappo d'una fiala d'acido cloridrico, tosto si producono densi vapori bianchi. È solubilissimo nell'acqua; se una campanella piena di questo gas perfettamente puro è messa in contatto coll'acqua, questa vi si precipita con tale violenza che quasi sempre il vaso ne viene spezzato. Una tale solubilità potrebbe far supporre una grande affinità fra i due corpi; ma non è così; questo gas non spande fumi all'aria e la sua soluzione esposta all'aperto finisce per perdere la sua ammoniaca.

L'ammoniaca liquida è incolora, ed ha lo stesso odore del gas; di cui possiede le medesime proprietà chimiche; il suo sapore è molto caustico; essa si solidifica a — 40°, ma senza cristallizzazione distinta; in uno stato piuttosto pastoso che solido.

Gli usi dell'ammoniaca liquida sono numerosissimi; per la preparazione dell'*oricello* se ne consumano grandi quantità; in medicina, sotto il nome di *sale volatile d'Inghilterra* si adopera per fare frizioni, sopratutto combinandola con olii grassi, come quello di mandorle dolci; contro le punture di vespe, di api, contro le morsicature di rettili, contro le ustioni, in caso di sincope; la si somministra per uso interno in quantità di alcune gocce nell'acqua per dissipare l'ebbrezza. Per gli animali gonfiati dopo un pasto di medica o di trifoglio verde, si mescola dell' ammoniaca liquida in quattro volte il suo volume d'acqua e se ne fa prender loro alcune cucchiajate; questo liquore, essendo alcalino, assorbe il gas solfidrico o carbonico che si sviluppa in grande quantità, e la gonfiezza sparisce. Industrialmente lo si impiega per la produzione del freddo, per la fabbricazione delle perle false, ecc.

Ammonio ($AzH^4 = 18$). — L'*ammonio* non fu mai isolato, ma i diversi risultati che condussero a supporre la sua esistenza la rendono molto probabile. Difatti l'ammoniaca ridona il turchino al tornasole arrossato, come la potassa e la soda: essa funziona come una base energica, e tuttavia il gas ammoniaco perfettamente secco e gli acidi anidri combinandosi generano composti che non sono sali. Non c'è combinazione salina senza l'intervento d'un equivalente d'acqua. Ogni sale ammoniacale prodotto da un ossiacido contiene gli elementi dell'acqua. Così nella costituzione del solfato d'ammoniaca, dato come esempio da Malagutti, entrano contemporaneamente il gas ammoniaco AzH^3, l'acqua HO, l'acido solforico SO^3; nella costituzione dell' azotato en-

trano similmente AzH^3,HO e AzO^5. Come succede che il gas ammoniaco associato all'acqua fa esattamente lo stesso ufficio d'un ossido metallico, potassa, soda, calce, ecc., e come, al pari di questi composti, si combina cogli ossiacidi per costituire sali offrenti la più stretta analogia con quelli di potassa? Un ossido risulta da un metallo unito all'ossigeno; ora, l'associazione di gas ammoniaco e d'acqua che si comporta precisamente come un ossido, rappresenterebbe un metallo unito all'ossigeno? farebbe il medesimo ufficio? Le più stringenti ragioni conducono ad ammetterlo. Raduniamo in un tutto gli elementi del gas ammoniaco AzH^3 e quelli dell'acqua HO e avremo AzH^4O. È questo gruppo che funziona quale ossido e presenta le più visibili analogie colla potassa. Questa è formulata da KO. Nelle due formule facciamo astrazione dell'equivalente d'ossigeno: la base ammoniacale si riduce a AzH^4, la base potassica a K. Evidentemente AzH^4 è analogo a K; malgrado il suo stato di corpo composto AzH^4 funziona come corpo semplice. Fu appunto per ricordare questo suo comportarsi come corpo semplice metallico che i chimici dissero AzH^4 *ammonio*. In tale ordine d'idee AzH^4O, associazione del gas e dell'acqua, è *ossido di ammonio*, ed il solfato d'ammoniaca AzH^4O,SO^3 è *solfato d'ossido di ammonio*.

L'equivalente d'acqua non è più necessario perchè la combinazione si effettui fra un idracido e il gas ammoniaco. Si faccia arrivare, per esempio, nello stesso recipiente il gas ammoniaco e il gas acido cloridrico, ambedue perfettamente secchi; immediatamente appajono densi vapori bianchi e si deposita una polvere bianca che è *sale ammoniaco*, o *cloridrato d'ammoniaca*. Il metallo teorico, l'*ammonio*, qui ricompare nuovamente. Infatti aggruppiamo gli elementi del gas ammoniaco AzH^3 e del gas cloridrico HCl, ossia l'ammonio AzH^4 associato ad un equivalente di cloro Cl. Il sale ammoniaco è dunque *cloruro d'ammonio*, come la combinazione del potassio e del cloro è cloruro di potassio. Cogli altri idracidi si ottiene il *solfuro*, il *joduro*, ecc. di *ammonio*.

CAPITOLO VI.

Fosforo e suoi composti ossigenati e idrogenati. — Arsenico.

Fosforo (Ph = *31; in volume = 1; densità = 1,83 a 10°; in vapore = 4,35*). — La storia della scoperta di questo corpo è singolare; ne diamo un compendio, togliendola da Hœffer:

« Un alchimista arabo, Alchid Bechir, sembra esser stato il primo a parlare del *fosforo* sotto il nome di carbonchio *(carbunculus)* e di buona luna *(bona luna)*.

« Si otteneva dalla distillazione delle urine miste ad argilla, calce e carbone. È press'a poco lo stesso metodo impiegato nel XVII secolo da Brandt, cui si attribuisce

generalmente la scoperta del *fosforo di Baudouin*, di cui il chimico Kunckel, uno di quelli che possono ugualmente darsi il vanto di questa scoperta, racconta la storia.

« Visse, egli racconta, a Grossenhayn in Sassonia, un dotto balivo per nome Baudouin, che viveva nella più grande intimità col dottor Früben. Un giorno venne a tutt' e due l'idea di trovare un mezzo per raccogliere lo spirito del mondo, *spiritum mundi*. A tale intento sciolsero della creta nello spirito di nitro ed evaporarono il liquido fino a disseccarlo. Il residuo attirava fortemente l'acqua dell' atmosfera. Essi estraevano poi quell'acqua colla distillazione, e questo era il loro *spirito del mondo* che vendevano carissimo. Tutti, ricchi e contadini, volevano far uso di quest' acqua. Era il caso di dire che la fede operava miracoli, poichè l'acqua piovana avrebbe potuto servire ugualmente... Un giorno la storta in cui era stato calcinato il nitrato di calce si ruppe: Baudouin notò che il residuo risplendeva nell'oscurità e godeva questa proprietà soltanto dopo d'esser stato esposto alla luce del sole. Baudouin corse subito a Dresda per comunicare questo risultato al consigliere Friesen, a varii ministri della corte ed a me. Fui, lo confesso, maravigliato della singolare esperienza; ma non mi fu permesso di toccar la sostanza colle mie mani. Per ottenere questo favore, feci una visita al signor Baudouin, che mi ricevette con molta cortesia e mi diede una bella serata musicale. Benchè avessi parlato con lui tutta la giornata, mi fu impossibile di venirne a capo. Venuta la notte, domandai al signor Baudouin se il suo *fosforo*, così egli chiamava quel prodotto della storta, poteva attirare la luce d' una candela come attirava quella del sole. Si pose immediatamente a far l'esperienza. Tuttavia non ebbi ancora la fortuna di toccare il singolare prodotto. — Non sarebbe più conveniente, gli dissi allora, fargli assorbire la luce a distanza per mezzo d'uno specchio concavo? — Avete ragione, disse. E andò subito a cercare lo specchio, con tanta precipitazione, che dimenticò sulla tavola la sostanza che io era curioso di esaminare da vicino. Prenderla, staccarne un frammento coll' unghia e intascarlo fu la cosa d' un momento. »

Baudouin tornò, l'esperienza cominciò, ma Kunckel non dice come sia riuscita. « Gli domandai, egli continua, se voleva farmi conoscere il suo segreto. Vi consentì, ma a condizioni inaccettabili. Mandai allora un messo al signor Tutzky, che aveva lavorato molto tempo nel mio laboratorio, e lo pregai di mettersi immediatamente all'opera per eseguire quanto io gli diceva, cioè: trattare la creta collo spirito di nitro, (sapeva esser queste le due sostanze impiegate per la preparazione dello *spirito del mondo*), calcinare fortemente il miscuglio e informarmi del risultato al ritorno del messo. » L'esperienza riuscì, come si può pensarlo, oltre ogni speranza e la stessa sera Kunckel offrì a Baudouin un saggio del suo *fosforo* in cambio della sua serata musicale. È difficile avere in pari tempo tanto spirito e tanta sagacità. Qualche settimana dopo la scoperta del fosforo di Baudouin, prosegue Kunckel, fui obbligato a fare un viaggio ad Amburgo. Avevo portato con me uno di quei fondi di storta lucenti per mostrarli ad un amico. Questi, senza mostrarsi maravigliato, mi disse: Vi è in questa città un uomo che si chiama il dottor Brandt: è un negoziante rovinato che, datosi alla medicina, ha, non ha guari, scoperto qualche cosa che splende nell'oscurità. Egli mi mise in relazione con Brandt. Questi aveva dato ad un suo amico la piccola quantità di fosforo ottenuta col suo metodo, e dovetti recarmi da quest'amico per vedere il corpo lucente. Ma più mi mostrava curioso di conoscerne la preparazione, più si tenevano riservati con me. Nell'intervallo inviai al signor Krafft, a Dresda, una lettera in cui gli partecipava la notizia. Krafft, senza rispondermi, si mette subito in viaggio, arriva ad Amburgo e compera, a mia insaputa, il segreto della preparazione del fosforo per 200 talleri. »

Da ciò grandi contrasti di Kunckel con Krafft e Brandt: evidentemente si prendevano giuoco di lui. Finalmente, sapendo che Brandt aveva lavorato sull'*orina*, si

mise anch'egli all'opera. « Nulla valse a distogliermi, ed in capo ad alcune settimane fui abbastanza fortunato per trovare a mia volta il fosforo. »

Questo succedeva fra il 1668 e il 1669, e già in Inghilterra Boyle, senz'altro indizio che quello di sapere che il fosforo *proveniva da qualche cosa appartenente al corpo umano*, lo aveva estratto. Krafft, difatti, essendo passato in Inghilterra, guadagnava molto mostrando il fosforo come una curiosità: « Mostrò a sua maestà (Carlo II), racconta Boyle, due specie di fosforo: uno era solido, simile a gomma gialla; l'altro era liquido e mi pareva una dissoluzione del primo... Dopo aver veduto io stesso questa sostanza singolare, mi posi a fantasticare con qual mezzo si potesse giungere a prepararla artificialmente. Il signor Krafft, in cambio d'un segreto che gli avevo insegnato, non mi diede che una debole indicazione dicendo che la principale materia del suo fosforo era qualche cosa che apparteneva al corpo umano. Dopo molti tentativi, Boyle giunse a procurarsi alcuni pezzettini del nuovo prodotto; erano della grossezza d'un pisello, trasparenti, incolori. Diede a quel corpo singolare il nome di *noctiluca glacial* o di *fosforo*, e ne indicò benissimo le proprietà, la sua reazione cogli acidi, il pericolo di maneggiarlo, ecc., e pubblicò il suo metodo nel 1680. Il suo preparatore Goffredo Hankwitz, chimico farmacista di Londra, fece il commercio del fosforo che preparava molto in grande; ma il suo sistema di preparazione esigeva operazioni lunghe, penose e dispendiose, poichè non si ricavavano più di 96 grammi di fosforo da 100 litri di urina. »

Gahn, chimico svedese, scoprì, nel 1769, questo corpo nelle ossa degli animali, e Scheele, suo compatriota ed amico, trovò presto un metodo facile per estrarlo in quantità abbastanza considerevole dalla cenere di quelle materie. Da quell'epoca il fosforo è comunissimo. Il processo impiegato oggi nelle fabbriche di prodotti chimici è quello di Scheele, modificato e perfezionato dai chimici francesi.

Si estrae il *fosforo* dal *fosfato di calce*, che costituisce la parte solida delle ossa, dopo aver distrutto la materia animale colla combustione, la quale non cambia nulla alla forma; bisogna, per quanto è possibile, che questa combustione sia perfetta e che le ossa siano bianchissime. Allora è facile polverizzarle. Questa cenere d'ossa è composta di parecchi sali; ma contiene da 85 a 88 per 100 di fosfato di calce, da 8 a 10 di carbonato della stessa base; il rimanente consiste specialmente in fosfato di magnesia. Si stemperano 6 parti di queste ossa calcinate, ridotte in fina polvere, con acqua bastante per farne una poltiglia molto molle, e si aggiungono poi successivamente 4 o 5 parti d'acido solforico a 66°, bisogna agitare il liquido ad ogni nuova addizione d'acido; una viva effervescenza si produce in causa della decomposizione del carbonato di calce. Quando il miscuglio è fatto, si lascia operare la reazione a freddo per ventiquattro ore. Per essere più certi che abbia raggiunto il grado di mescolanza voluto, è importante abbondare nell'acqua, perchè l'acido solforico, impadronendosi di tutta la calce del carbonato e di due terzi di quella che è combinata coll'acido fosforico, produce solfato di calce, ossia gesso, che, assorbendo l'acqua, potrebbe solidificare la massa e incagliare la reazione, la quale, fatta astrazione dell'acqua in cui sono stemperate le ossa, si rappresenta con questa equazione:

$$(PhO^5,3CaO) + 2(SO^3HO) = (PhO^5, CaO,2HO) + 2(CaO,SO^3)$$

Il *fosfato tribasico di calce* perde 2 equivalenti di calce, a cui si sostituiscono 2 equivalenti d'acqua; costituisce dunque del fosfato acido di calce. A

reazione compiuta, si tratta la massa con acqua bollente, si agita e si getta il tutto sopra una tela tesa in un telajo. Quando il liquido è passato s'inaffia il deposito di solfato di calce che si trova sulla tela, finchè l'acqua passante non sia più sensibilmente acida. Queste acque di lavatura contengono, disciolto, tutto il fosfato acido di calce, che è estremamente solubile, e una piccola quantità di solfato di calce che lo è in grado minimo. Si evaporano in una caldaja di piombo o in una capsula di porcellana; siccome il solfato di calce che si deposita durante l'evaporazione si attacca al fondo, bisogna agitar spesso per evitare un tale inconveniente, e levare questo sale di mano in mano che si deposita; è bene filtrare le acque ridotte al quarto del loro volume prima di continuare la concentrazione. Si riduce allora la dissoluzione ad una consistenza sirupposa; essa si solidifica raffreddandosi, prende la consistenza del miele, e pare formata da pagliette screziate. Vi si aggiunge il quarto del suo peso di carbone finamente polverizzato, si mescola perfettamente, e si scalda il tutto in una caldaja di ghisa agitandolo incessantemente, per evitare una solidificazione in massa, e si prosegue l'essiccamento fino al rosso nascente, momento in cui la massa comincia a decomporsi. Per estrarne il fosforo, s'introduce la materia in una storta di gres coperta di uno strato alto 5 millimetri di un luto refrattario, composto di 1 parte di argilla e di 3 di sabbia silicea finissima. La storta *A* (fig. 70) è posta in un forno a riverbero; le si adatta un'allunga di rame *B*, di diametro bastante perchè il collo della storta possa entrarvi senza lasciar spazio libero; questa allunga è curvata quasi ad angolo retto e pesca mezzo centimetro nell'acqua contenuta in una prima bottiglia *C*. Un tubo di vetro *D*, avente un diametro di 1 a 2 centimetri, conduce i vapori ed i gas in una seconda bottiglia *E*, nell'acqua della quale penetra solo per un mezzo centimetro. Al turacciolo di questa seconda bottiglia si adatta un tubo affilato *F* per lo svolgimento dei gas. L'allunga è lutata alla storta con gesso; così pure i tappi delle bottiglie. L'allunga e il tubo *D* penetrano poco nell'acqua per evitare l'assorbimento nell'istante del raffreddamento; il loro diametro è abbastanza grande perchè l'acqua, penetrandovi a piccola altezza, possa far abbassare il livello nelle bottiglie in modo da lasciar libere le loro aperture e permettere al gas od all'aria di penetrarvi.

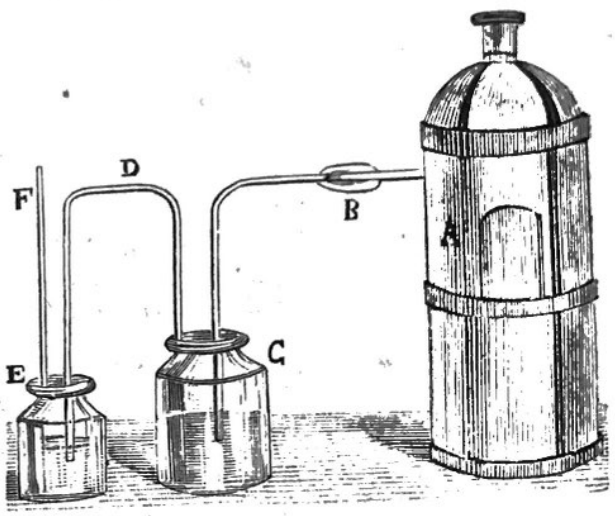


Fig. 70. — PREPARAZIONE DEL FOSFORO.

Quando l'apparecchio è montato, si scalda la storta, gradatamente per evitare rotture, fino al rosso vivo; allora comincia la reazione. Il carbonio s'impadronisce dell'ossigeno di metà dell'acido fosforico, producendo ossido di carbonio; il fosforo corrispondente si riduce in vapori che distillano e passano nella bottiglia *C*; il gas ossido di carbonio trascina con sè del vapore di fosforo, che finisce di condensarsi quasi interamente nella bottiglia *E*; fi-

nalmente il gas esce dal tubo *F*. Per quanto carbone si aggiunga, la decomposizione non può andare più in là:

$$2(PhO^5, CaO) + 5C = PhO^5, 2CaO + 5CO + Ph.$$

Il fosforo che si ottiene è sempre misto a materie contenute nella storta e trascinate meccanicamente. Bisogna fonderlo per poi filtrarlo attraverso una pelle camosciata, preventivamente lavata e stropicciata con cura, finchè l'acqua ne esca limpida; s'inviluppa il pezzo ottenuto in questa pelle e se ne fa un sacchetto, che si lega con cura, indi s'immerge nell'acqua scaldata a 60° e si comprime fortemente; il fosforo fuso passa perfettamente trasparente attraverso i pori della pelle. Questa filtrazione non basta per rendere il fosforo puro; essa lo rende soltanto limpido, e non gli toglie il solfo che può contenere. Quando si vuol purificarlo chimicamente, bisogna distillarlo (Barruel).

Industrialmente si opera in modo analogo, ma in apparecchi alquanto mo-

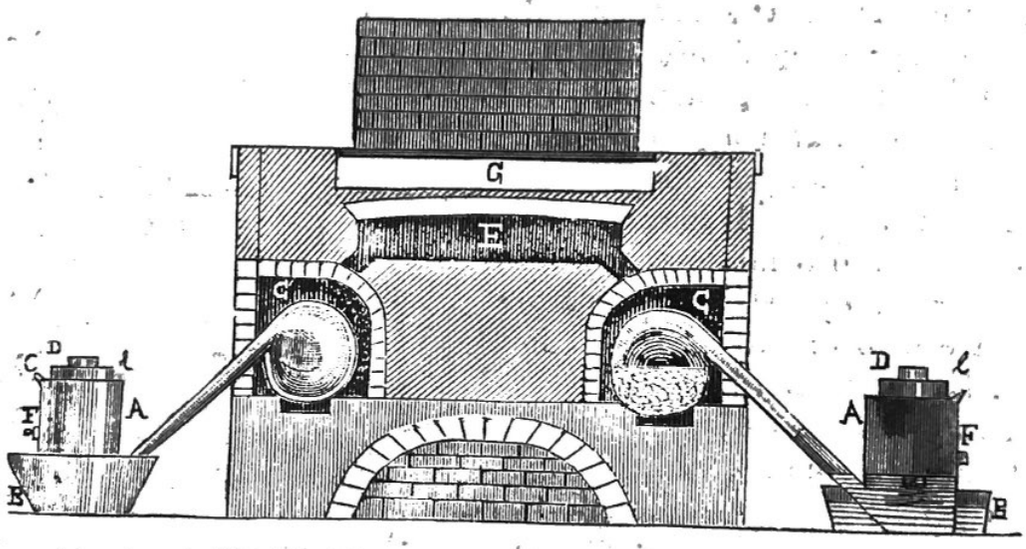


Fig. 71. — PREPARAZIONE INDUSTRIALE DEL FOSFORO.

dificati (fig. 71). Per scaldare le storte s'impiega un *fornello a scompartimenti*, costrutto in mattoni, alimentato con legna o carbon fossile, in cui si porgono quattro storte *CC* per parte. La fiamma del focolare, che è ad una delle estremità del fornello, passa tutt'intorno alle storte, s'ingolfa nella vôlta *E* ed esce dal fumajuolo *H*. Il fosforo è ricevuto nei recipienti *AA* immersi in bacini *BB* pieni d'acqua fredda, aventi in alto un'apertura *DD* larga quanto basta perchè vi passi il braccio, e mantenuta chiusa durante il corso dell'operazione; una stretta tubulatura *e e*, posta da un lato riceve un tubo di vetro, che dà uscita al gas. Si riempie a metà ogni recipiente con acqua calda, senza la quale i primi vapori di fosforo si condenserebbero sotto forma di polvere. Generalmente non è che in capo a quattro o cinque ore di fuoco che la distillazione del fosforo comincia, e dura ordinariamente sessanta ore.

Il *fosforo* è un corpo solido, translucido, incoloro o d'una tinta leggermente ambrata, e, se è ben puro, abbastanza molle per essere rigato coll'unghia, come la cera. È insipido, ma ha un odore d'aglio. Insolubile nell'acqua, esso si discioglie in piccola quantità nell'alcool e nell'etere; è solubilissimo nel

solfuro di carbonio e nella benzina, e cristallizza mediante una lenta evaporazione: il fosforo polverulento abbandonato da questa soluzione s'infiamma spontaneamente all'aria. Fonde a 44°; questa fusione dev'esser fatta sott'acqua per evitare l'infiammazione. Se lo si agita vivamente, mentre si raffredda

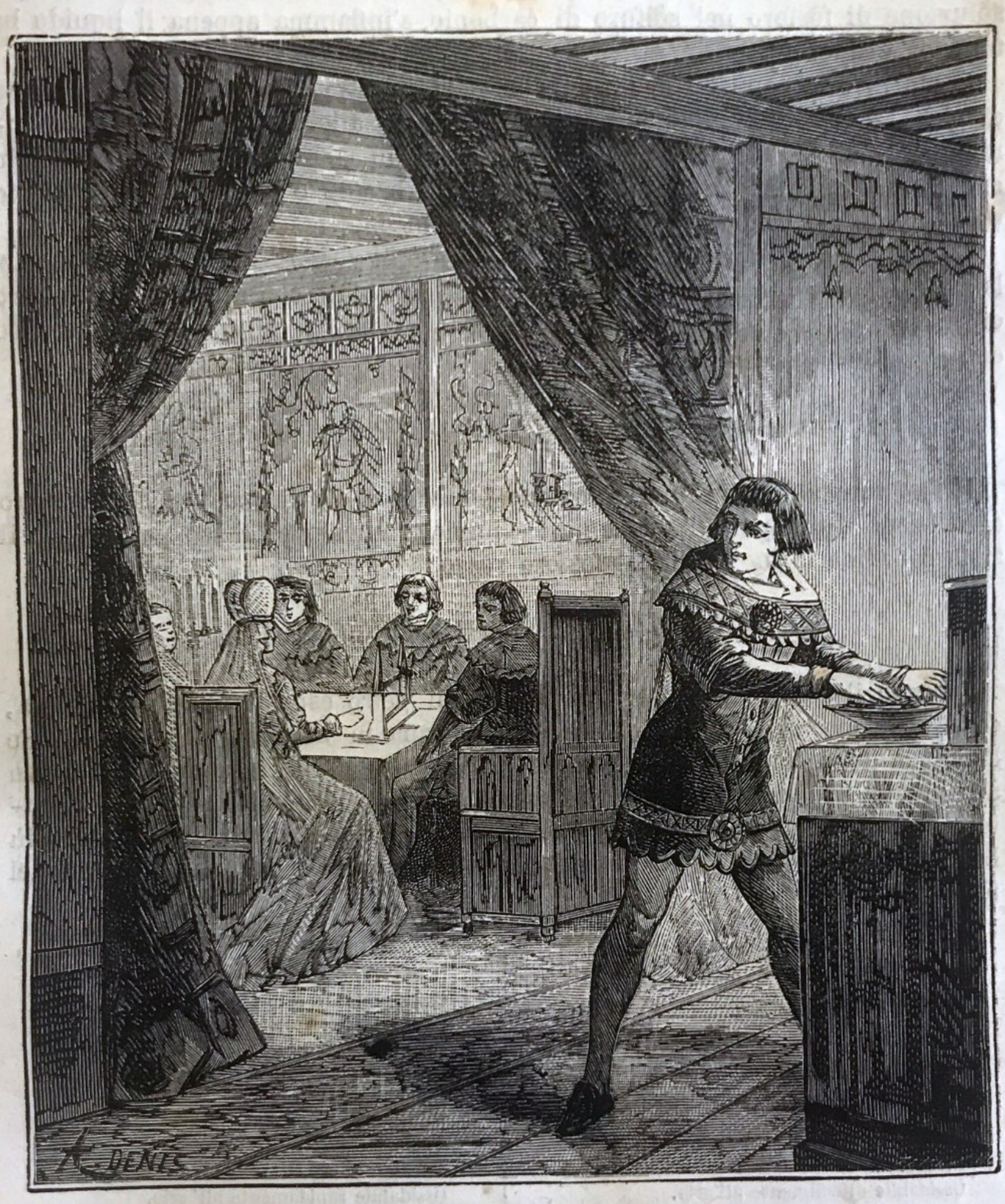


Fig. 72. — METTI DI QUESTA POLVERE NELLE ZUPPE, NELLE CARNI, NEI VINI ...

l'acqua in cui si è effettuata la fusione del fosforo, questo si riduce in polvere. Scaldato nell'acqua a 70° e gettato bruscamente nell'acqua a 0° diventa nero. Scaldato di nuovo e lasciato raffreddare lentamente ripiglia il suo primitivo aspetto. Nell'aria secca si combina lentamente coll'*ossigeno* e forma l'*acido fosforoso anidro;* all'aria umida produce l'acido fosforoso con un po'

d'acido fosforico. Il calore che si svolge nell'ossidazione del fosforo alla temperatura ordinaria è spesso sufficiente per determinare la sua infiammazione; per ciò è pericoloso il maneggiarlo. L'infiammazione è del resto tanto più facile, quanto più il fosforo è frammentato. Un pezzo di carta, impregnato d'una soluzione di fosforo nel solfuro di carbonio, s'infiamma appena il liquido ha finito d'evaporare.

Posto in una coppella di terra, che si fa penetrare in una bottiglia piena di cloro, il fosforo s'infiamma spontaneamente; allora si forma, con svolgimento di calore, un *protocloruro* ($PhCl^3$) od un *percloruro* ($PhCl^5$) secondo che il fosforo o il cloro sono in eccesso. Il bromo e il jodio si combinano ugualmente col fosforo, svolgendo calore e luce.

Una parte di fosforo passa allora allo stato di *fosforo rosso*, del quale parleremo. L'acido azotico diluito nell'acqua è attaccato con violenza dal fosforo ordinario, sotto l'influenza d'un moderato calore; si forma acido fosforico con svolgimento di biossido d'azoto:

$$3Ph + 5\,(AzO^5,2HO) = 5AzO^2 + 3\,(PhO^5,3HO) + HO.$$

Il fosforo scaldato in una soluzione bollente d'alcali caustico, dà fosfuro d'idrogeno e un ipofosfito alcalino: s'impiega questo processo per isolare il fosforo ordinario mescolato al fosforo rosso:

$$4Ph + 3NaO + 9HO = PhH^3 + 3\,(NaO,2HO,PhO).$$

Quando il fosforo è conservato in vasi di vetro esposti alla luce diffusa, diventa opaco alla superficie, che si trasforma in intonaco polverulento. Se l'azione della luce è diretta e mantenuta a lungo, la modificazione è ben altrimente profonda. Il fosforo diventa allora rosso cremisi ed i suoi caratteri chimici sono cambiati al punto di essere irriconoscibili. È uno dei più bei casi d'*isomeria* o *allotropia* (1). Ecco i caratteri di questi due stati del fosforo:

Fosforo rosso.	Fosforo comune.
Rosso cremisi.	Color ambrato o incoloro.
Cristallizza solo verso 580°.	Cristallizzabile alla temperatura ordinaria.
Densità 1,96 a 2,34.	Densità 1,83.
Insolubile nel solfuro di carbonio.	Solubile nel solfuro di carbonio.
Non fosforescente.	Luminoso nell'oscurità.
Infiammabile a 260°.	Infiammabile a 60°.
Non velenoso.	Velenosissimo.
Inodoro.	Odore d'aglio.
Ossidabile difficilmente all'aria.	Ossidabile rapidamente all'aria.

La luce solare non è una condizione indispensabile per questa metamorfosi del fosforo. Diverse reazioni chimiche la producono, ma per preparare

(1) Abbiamo già segnalato a pag. 126 questo fenomeno ancora inesplicato. Qualche volta si designa questo cambiamento col nome di *allotropia*, pei corpi semplici, serbando quello d'*isomeria* pei corpi composti.

una grande quantità di fosforo rosso, si fa intervenire il calore. Si mette il fosforo ordinario in un vaso cilindrico di ghisa *C* (fig. 73) immerso in un secondo vaso *B* ugualmente di ghisa e pieno di sabbia, immerso a sua volta in un terzo, *A*, d'una lega di stagno e piombo in parti uguali. Un coperchio di ghisa è adattato al vaso che contiene il fosforo, e vi è mantenuto per mezzo d'una vite di pressione passante pel mezzo d'una staffa. Dal coperchio parte un tubo di rame *E* la cui estremità è immersa in un recipiente *v* contenente mercurio. Questo tubo è munito di un robinetto *r*, destinato a interrompere la comunicazione e a prevenire l'entrata del mercurio nel vaso del fosforo in seguito a raffreddamento. Alcuni termometri *t*, *t'* stanno nei vasi *B* ed *A* per dare la temperatura dei due bagni. Si scalda prima lentamente per iscacciar l'aria e l'acqua, poi si eleva gradatamente la temperatura a 240°, e la si mantiene così per circa dieci giorni. Una lampadina *l* è accesa sotto al tubo *E* in modo da impedirne l'ostruzione. Quando si cessa di scaldare si chiude il robinetto. Dopo il raffreddamento dell'apparecchio, si trova il fosforo ordinario convertito in *fosforo rosso*. Lo si stacca, lo si tritura e lo si lava con solfuro di carbonio che scioglie e trascina con sè le tracce di fosforo non metamorfosato.

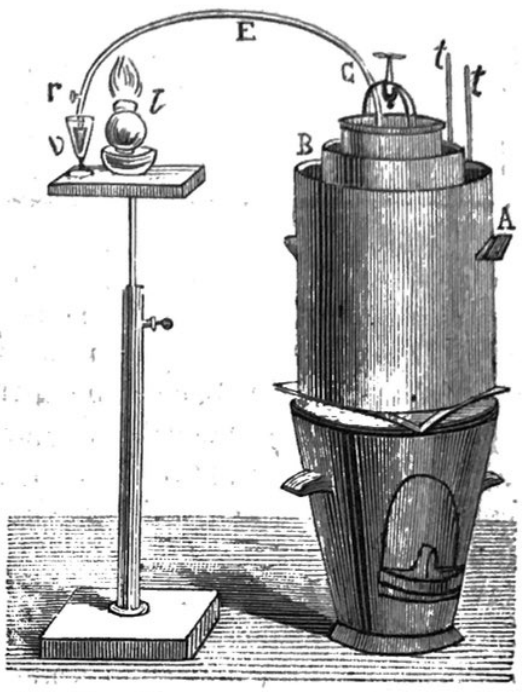


Fig. 73. — Preparazione del fosforo rosso.

Il fosforo esiste in natura allo stato di fosfato; il suo ufficio è di somma importanza nell'organizzazione animale e vegetale: i cereali non potrebbero prosperare in un terreno troppo povero di sali fosfati. Dal terreno e dagli ingrassi, il fosfato di calce, sciolto nell'acqua, grazie alla presenza dell'acido carbonico, passa nelle piante, poi da queste negli animali erbivori che lo trasmettono ai carnivori. Lo si trova nelle ossa, nella sostanza cerebrale, nei nervi, nelle urine, ecc.

Fiammiferi chimici. — La massima parte del fosforo viene consumato nella fabbricazione dei fiammiferi.

Dei 60 000 chilogrammi che annualmente son messi in commercio, questa industria ne assorbe più di 36 000 di fosforo ordinario e 2000 di fosforo rosso o amorfo.

Anche nei secoli più remoti si conosceva il solfanello, cioè il fiammifero solforato ai due capi, che si accendeva per mezzo d'un acciarino, d'una silice e d'un pezzo d'esca, colla quale si comunicava la fiamma. Ma fu soltanto al principio di questo secolo che un industriale, il cui nome rimase sconosciuto, ebbe la felice idea di rivestire l'estremità solforata dei solfanelli con un miscuglio composto di 30 parti di *clorato di potassa*, 10 parti di *solfo* e 8 parti di *licopodio*, ridotto in pasta molle con una leggiera soluzione di gomma arabica: immergendo questi fiammiferi nell'acido solforico concentrato, il miscuglio s'infiammava. Si fece uso di questi *fiammiferi ossigenati* fin verso

il 1831, epoca in cui il miscuglio dei fiammiferi fu sostituito da una composizione di 1 parte di *clorato di potassa* e di 2 parti di *solfuro d' antimonio*. Questi nuovi fiammiferi, detti *fiammiferi a frizione* o *congrèves*, s'infiammavano per la pressione fra due superficie di carta insabbiata o vetrata. Nel 1833 un industriale, rimasto pure ignoto, sostituì il fosforo al solfuro d'antimonio, e mise in commercio i *fiammiferi fosforici* o *fiammiferi chimici tedeschi*. Successivamente perfezionati da diversi fabbricanti, principalmente da Preshel di Vienna, i fiammiferi sono oggidì spalmati con una pasta infiammabile, la cui composizione varia alquanto secondo la fabbrica:

PRESHEL		DIESEL		FABBRICHE DI PARIGI				BOETGER	
Fosforo	9	Fosforo	17	Fosforo	25	Fosforo	30	Fosforo	4
Nitro	14	Nitro	38	Minio	5	Biossido di piombo	20	Nitro	10
Biossido di piombo	16	Minio	34	Colla forte	20	Gomma adragante	5	Ocra rossa	3
Gomma	16	Colla forte	21	Sabbia fina	20	Sabbia	20	Colla forte	6
				Vermiglione	1			Smalto	2

Qualunque sia la ricetta impiegata, si opera nel modo seguente:

La dissoluzione di gomma o di colla forte si effettua un vaso di rame (fig. 74) scaldato a bagnomaria. Quando è ben fluida la si toglie dal vaso e vi s'introduce a poco a poco il fosforo che fonde subito; si agita con una spatola perchè si ripartisca ugualmente in tutta la soluzione viscosa: si ricolloca il vaso nel bagnomaria la cui temperatura è mantenuta a 36° e s' incorporano nella soluzione fosforata gli altri ingredienti. Si procede allora alla immersione dei fiammiferi solforati nella pasta infiammabile stesa su una tavola di pietra: questa pasta è mantenuta calda quando contiene la colla forte; viene al contrario raffreddata quando vi entra la gomma. I fiammiferi collocati in un telajo sono appoggiati un momento colla loro estremità solforata sulla pasta infiammabile, portati a seccare prima all'aria, indi in una stufa.

Il legno di questi fiammiferi è di tremula, di pioppo bianco o di pino. Questi legni seccati e tagliati in corti ciocchi si dividono poi nel senso delle fibre con coltelli meccanici, i quali permettono ad un operajo di farne più di 50 000 al giorno.

Per i *cerini*, si fanno passare dei lucignoli di cotone non torto in un bagno di cera fusa, poi in una filiera che li rende cilindrici. Ma siccome è necessario che la pasta infiammabile che copre la loro estremità sia pronta ad accendersi affinchè la candeletta non si pieghi, si aggiunge al miscuglio il *clorato di potassa*.

I fiammiferi ordinari hanno l'inconveniente d'infiammarsi qualche volta con una pericolosa facilità, e di presentare una materia estremamente velenosa; da ciò risultano frequenti incendii e numerosi avvelenamenti. Inoltre le esalazioni fosforiche hanno una azione funesta sulla salute degli operai incaricati della fabbricazione. Alcuni inventori hanno perciò proposto di sostituire al fosforo ordinario il *fosforo rosso*, non velenoso e che ha il vantaggio di

non infiammarsi spontaneamente. Altri come Bœtger, Lundstrœm e Jœnkœping in Svezia, hanno, si può dire, diviso in due il fiammifero applicando al legno la pasta di clorato e deponendo sulla scatola il fosforo rosso. Sono questi i *fiammiferi svedesi* o *amorfi*, popolarizzati in Francia da Coignet di Lione.

Vi sono altre applicazioni importanti del fosforo. Ruolz e Fontenay mostrarono nel 1854 che unendo piccole quantità di fosforo al rame si modificavano notevolmente le qualità del metallo o della lega. La resistenza e l' elasticità del bronzo fosforato andarono aumentando in modo che nacque l' idea di fabbricare cannoni con questa lega. Dal 1854 al 1856 furono fusi alla fonderia di Douai parecchi pezzi d'artiglieria da 12, e un pezzo dello stesso calibro alla fonderia di Strasburgo. Gli esperimenti di prova furono poi ripetuti in Inghilterra, nel Belgio ed in Francia. Siccome per altro l'artiglieria ha adottato l'acciajo, Ruolz e Fontenay cercarono di utilizzare nell'industria il loro processo di preparazione in grande del fosfuro di rame, che presenta un color grigio acciajo, che è suscettibile di prendere una bella brunitura e diventa durissimo. Se ne fa uso vantaggiosamente per fare cuscinetti, valvole a cassetto, tutti i pezzi meccanici soggetti ad attrito continuo. Le società della ferrovia di Orléans e di quella del Nord l'hanno già adottato.

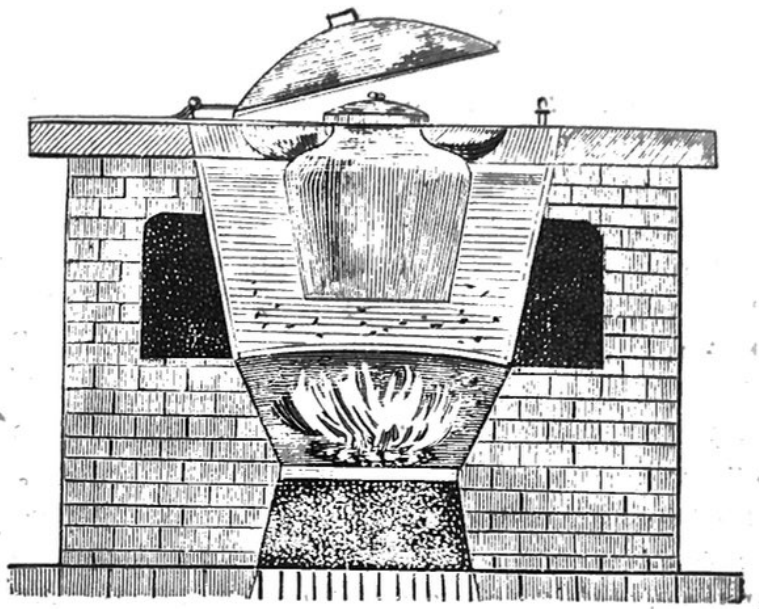


Fig. 74. — PREPARAZIONE DELLA PASTA DEI FIAMMIFERI.

Le scottature del fosforo sono generalmente gravi, a cagione del prodotto corrosivo della combustione, l'*acido fosforico* che si dilata sempre più avanti nella piaga. Si diminuiscono questi effetti lavando continuamente la scottatura con acqua in cui si è stemperata della magnesia; questa base satura l'acido e gli impedisce di corrodere i tessuti.

Il fosforo è eccessivamente deleterio, e agisce con estrema violenza sul sistema nervoso; perciò è considerato come un potente afrodisiaco, se preso in piccolissime quantità; nel maggior numero dei casi cagiona la morte. Gli operai impiegati nella sua manipolazione, e in particolare quelli che lavorano alla fabbricazione dei fiammiferi chimici, sono esposti a un certo numero d'accidenti, e specialmente ad una malattia *sui generis* sempre gravissima, conosciuta volgarmente nelle officine sotto il nome di *male chimico*, e chiamata dai medici con quello di *nevrosi fosforata*. È esclusiva ai mascellari e il suo luogo d' origine è invariabilmente la regione alveolare. Passa da un alveolo al seguente, cagionando la rapida caduta dei denti, e conseguenze spesso gravissime in seguito.

Non si conosce contraveleno veramente e sempre efficace contro gli avvelenamenti del fosforo. Tuttavia si citano il *tartaro stibiato*, se è amministrato

in tempo, e sopratutto l'*essenza di trementina*. La medicina legale possiede numerosi processi chimici per riconoscere la presenza del fosforo nelle bevande, negli alimenti, nelle dejezioni, ecc.; tuttavia Hayes ha fatto conoscere nel 1880 un nuovo metodo estremamente sensibile e sicuro, mediante il quale, senza tema di prendere abbaglio, si possono scoprire dosi di fosforo sì minime che sarebbero sfuggite a qualunque analisi. Le materie sospette sono trattate con *acetato di piombo*, per fissare *l'idrogeno solforato* che potesse trovarvisi, poi sbattute vivamente con etere; si chiude allora la bottiglia con un tappo di sughero al quale si attacca un pezzetto di cartapecora inumidita col nitrato d'argento. Nel caso in cui i prodotti esperimentati contengano il fosforo, il nitrato diventa nero.

Composti ossigenati del fosforo. — Il fosforo forma coll'ossigeno tre composti:

Acido ipofosforoso	$PhO,3HO$	che formandosi svolge	37,400	calorie
» fosforoso	$PhO^3,3HO$	»	125,100	»
» fosforico	$PhO^5,3HO$	»	200,000	»

Acido ipofosforoso. — L'*acido ipofosforoso* fu scoperto da Dulong nel 1826, ma la sua vera costituzione, come quella dell'*acido fosforoso idrato* non fu conosciuta che dopo i lavori di Wurtz. È un liquido incoloro, viscoso, fortemente acido, avidissimo d'ossigeno; laonde all'ebollizione riduce i sali di argento e di mercurio passando allo stato di *acido fosforico*. Coi sali di rame vi è riduzione dell'ossido e dell'acqua con formazione di *idruro di rame*, Cu^2H. Scaldato, si decompone in fosfuro d'idrogeno e in acido fosforico: $2(PhO,3HO) = PhH^3 + PhO^5,3HO$. Non è conosciuto che allo stato d'idrato contenente 3 equivalenti d'acqua, che non gli si può far abbandonare, poichè evaporando, dopo esser stato ridotto alla consistenza viscosa, l'acqua si decompone e produce *acido fosforico* e *idrogeno fosforato*. Quest'ultimo, in ambo le reazioni contiene del fosforo liquido che lo rende spontaneamente infiammabile. Non si potè ottenerlo cristallizzato. Nasce quando si riscalda il fosforo con un *alcali* od un *solfuro alcalino*. Per ottenerlo isolato si fa prima bollire il fosforo con una soluzione di *solfuro di bario;* si produce *ipofosfito di barite*, fosfuro d'idrogeno e acido solfidrico.

$$4Ph + 3BaS + 12HO = 3(BaO,2HO,PhO) + PhH^3 + 3HS.$$

Si aggiunge allora all'ipofosfito sciolto nell'acqua l'acido solforico che precipita la barite.

$$BaO,2HO,PhO + SO^3,HO = BaO,SO^3 + PhO,3HO.$$

L'acido viene evaporato nel vuoto in presenza dell'acido solforico.

Acido fosforoso. — Quest'acido, scoperto da Davy, può essere *anidro* o *idrato*. Anidro è solido, polverulento, bianco, volatile; ha una grandissima affinità per l'acqua che lo scioglie in gran quantità; esposto all'aria assorbe spontaneamente l'ossigeno e si cangia in acido fosforico; scaldandolo alquanto dà lo stesso risultato e brucia con fiamma. Lo si prepara facendo passare a freddo l'aria secca sul fosforo in un tubo di vetro. Idrato è suscettibile di cristallizzarsi sotto forma di parallelepipedi; non si può ridurlo allo stato di

acido anidro. Per prepararlo idrato s' introduce un bastoncino di fosforo in un tubo di vetro affilato ad una estremità. A misura che il fosforo si ossida, il prodotto si liquefa per effetto dell'umidità atmosferica, e il liquido sgorga dalla punta affilata del tubo. Mettendo parecchi di questi tubi in un imbuto e questo sopra una bottiglia si potrà procurarsene in abbondanza (fig. 75); ma allora è impuro e contiene acido fosforico. Lo si ottiene trattando coll'acqua il protocloruro di fosforo:

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

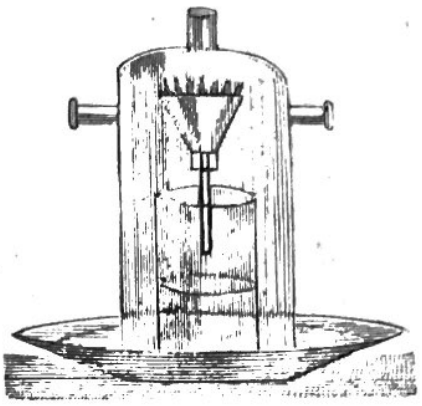


Fig. 75.
PREPARAZIONE DELL' ACIDO FOSFOROSO.

L'acido cloridrico è scacciato coll'ebollizione, e l'acido fosforoso puro cristallizza per evaporazione lenta, a freddo. Esso ritiene sempre 3 equivalenti d'acqua, di cui due soltanto possono venir sostituiti da basi: è dunque un acido bibasico e la sua formola può scriversi: $PhO^4H,2HO$.

Acido fosforico. — L'acido fosforico *anidro* è un corpo solido, polverulento, bianco; il calore non ha azione su di esso, e può essere volatilizzato soltanto al rosso bianco, ma senza subire decomposizione. È deliquescente, e tanto avido dell' acqua da produrre un acuto fischio al contatto di questo liquido, che è capace di rubare anche all'acido solforico, proprietà che lo rende utile per disseccare i gas in modo assoluto. Al calor rosso vien decomposto dal carbonio e forma ossido di carbonio e fosforo. Lo si ottiene oggigiorno col seguente processo chimico:

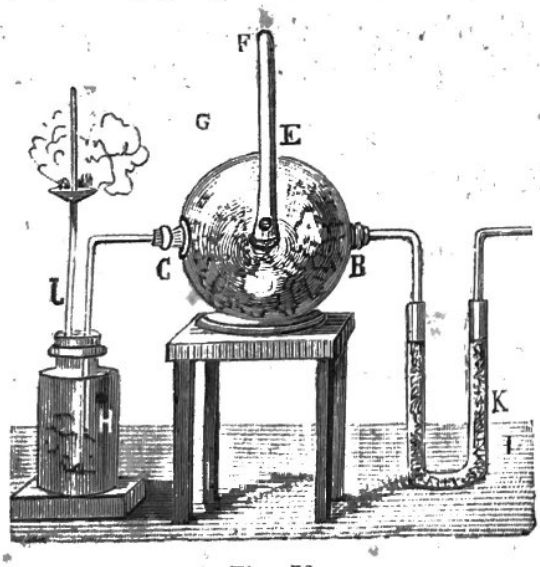


Fig. 76.
PREPARAZIONE DELL'ACIDO FOSFORICO ANIDRO.

Si opera la combustione del fosforo in una capsuletta di porcellana *D* (fig. 76), disposta presso a poco nel centro d'un gran pallone *A*, ossia nel mezzo del diametro ideale che congiunge due tubulature *B* e *C* di cui è munito il pallone. La capsula *D* è sospesa a fili di platino assicurati all'orlo di un tubo di vetro *F G*, del diametro di mm. 12 almeno, tubo che passa attraverso un tappo che chiude il lungo collo *E* del pallone. Alla tubulatura *B* si adatta un tubo riunito ad un altro fatto ad U, pieno di pomice *K* umettata di acido solforico concentrato. Alla tubulatura *C* si adatta un largo tubo curvato ad angolo retto che penetra attraverso al tappo della bottiglia *H*. A questo tappo si adatta un tubo dritto di latta *J* portante alla sua parte media un bacinetto circolare nel quale si può bruciare dell'alcool, o mettere alcuni carboni accesi allo scopo di determinare un'aspirazione che faccia penetrare l'aria nel pallone dal tubo *K*. Il tubo *F G* dev'essere mantenuto chiuso mentre si sostituisce dell'aria secca all'aria del pallone; indi si leva il turacciolo che sta in *F*, si fa scivolare lungo il tubo sino nella capsula

un frammento di fosforo asciugato colla massima diligenza in carta da filtro, acciocchè sia perfettamente secco, e lo s' infiamma toccandolo con una verghetta fortemente scaldata, e si rimette subito il turacciolo in *F*. La corrente d'aria stabilita dall'aspirazione del tubo *J* mantiene la combustione del fosforo. Una piccola porzione dell' acido fosforico è trascinata nella bottiglia *H* dove si deposita; la maggior parte si accumula nel pallone *A*. Quando il frammento di fosforo è prossimo a terminar di bruciare, se ne introduce un altro ben secco ed ogni volta si tappa immediatamente il tubo *F G;* così si continua fin che si vuole per avere grandi quantità di acido.

L'*acido fosforico* forma coll'acqua tre composti, perfettamente diversi per le loro proprietà e la composizione dei sali che possono produrre. Sono:

1.° L'acido *metafosforico*, PhO^5,HO, *monobasico.*

2.° L'acido *pirofosforico*, $PhO^5,2HO$, *bibasico.*

3.° L'acido *fosforico ordinario*, $PhO^5,3HO$, *tribasico.*

L'acido *metafosforico* coagula la dissoluzione di albumina; non così i due altri. Precipita in bianco il cloruro di bario; gli altri due non danno alcun precipitato. L'acido *pirofosforico* precipita in bianco coll' azotato d'argento; l'acido *fosforico ordinario* precipita in giallo. In presenza delle basi la differenza del modo con cui si comportano questi acidi non è meno profonda. Così l'acido *metafosfrico*, non racchiudendo che un solo equivalente d'acqua nella sua intima costituzione, non può prendere in iscambio che un solo equivalente di base. Colla calce, per esempio, non dà che un solo sale CaO,PhO^5.

L'acido *pirofosforico* contiene due equivalenti d'acqua, ch'esso può cangiare in totalità o in parte con un numero eguale di equivalenti di ossido metallico. Colla calce produce due sali:

$$(CaO + HO),PhO^5 \text{ e } 2CaO,PhO^5.$$

Finalmente l'acido fosforico ordinario, scambiando i tre equivalenti d'acqua produce i tre sali seguenti:

$$(CaO + 2HO),\ PhO^5,\ \text{e}\ (2CaO + HO)\ PhO^5 \text{ e } 3CaO,PhO^5.$$

Si prepara l'acido *metafosforico* calcinando al rosso il fosfato d'ammoniaca del commercio:

$$2AzH^4O,HO,PhO^5 = HO,PhO^5 + 2AzH^3 + 2HO.$$

Si prepara l'acido *pirofosforico* decomponendo per mezzo di una corrente d'acido solfidrico il pirofosfato di piombo insolubile, messo in sospensione nell'acqua:

$$2PbO,PhO^5 + 2HS = 2PbS + 2HO,PhO^5.$$

Per l'acido *fosforico ordinario*, il mezzo più usato consiste nel trattare tre parti di fosforo con 20 di acido azotico a 20° del pesa-acidi di Beaumé, in una piccola storta di vetro il collo della quale entra in un pallone raffreddato. Si scalda moderatamente fino che incomincia la reazione, senza di che

Fig. 77. — La signora Lafarge al tribunale.

l'azione sarebbe tanto viva che ci sarebbe il pericolo d'una esplosione. Quando la metà dell'acido è passata nel recipiente, la si rimette nella storta per distillarlo di nuovo. Questa operazione ripetuta più volte è detta *coobazione*. Quando tutto il fosforo è scomparso si vedono ancora formarsi dei vapori rutilanti, poichè esso è stato trasformato parzialmente in acido fosforoso che si cambia in acido fosforico a spese dell'acido azotico in eccesso. Resta nella storta una specie di siroppo, misto d'acido azotico e di acido fosforico; si scaccia il primo concentrando in una capsula di platino. Il residuo abbandonato a sè stesso cristallizza in prismi retti a base rombica; è acido fosforico ordinario.

Composti idrogenati del fosforo. — Il fosforo forma coll'idrogeno tre composti:

Un fosforo gasoso, PhH^3
Un fosforo liquido, PhH^2
Un fosforo solido, Ph^2H.

Fosfuro d'idrogeno gasoso o idrogeno fosforato ($PhH^3 = 35$; *in volume* $= 4$; *densità* $= 1{,}585$). — Questo gas segnalato da Boyle nel 1669, fu ottenuto nel 1763 da Gingembre, facendo bollire il fosforo in una dissoluzione di potassa. È un gas incoloro, che spande un odore agliaceo fetido, il quale penetra nelle vesti, nei capelli e persiste lungo tempo. Si infiamma soltanto per la vicinanza d'un corpo acceso, o almeno a 100° quando è puro; se si scema la pressione s'infiamma parimenti. Quando contiene fosforo liquido, ciò che succede quasi sempre, è infiammabile alla temperatura ordinaria. È poco solubile nell'acqua che ne acquista l'odore e diventa di un sapore spiacevole; è maggiormente solubile nell'alcool o nell'acido solforico. Lo si ottiene con varii metodi: 1.° Con della calce spenta e un po' d'acqua si fanno delle pallottole, dentro alle quali s'introduce un frammento di fosforo. Quelle pallottole sono introdotte in un palloncino (fig. 78) che si finisce di empire con calce spenta perchè vi resti il meno d'aria possibile; si adatta quindi un tubo di svolgimento e si scalda dolcemente. Le prime bolle s'infiammano nel pallone. Si aspetta che l'infiammazione non si produca più che alla estremità del tubo adduttore. Allora lo s'immerge nell'acqua e si raccoglie il gas nelle provette. La reazione è:

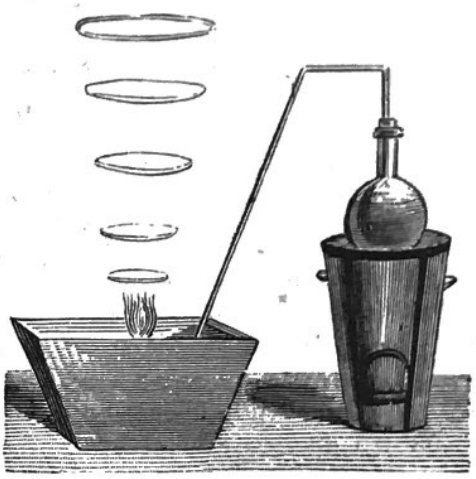


Fig. 78.
PREPARAZIONE DELL'IDROGENO FOSFOROSO INFIAMMABILE SPONTANEAMENTE.

$$4Ph + 3CaO + 9HO = PhH^3 + 3(CaO,2HO,PhO);$$

ma il gas ottenuto è spontaneamente infiammabile, contenendo vapori di fosfuro liquido prodotto dalla reazione:

$$3Ph + 2CaO + 6HO = PhH^2 + 2(CaO,2HO,PhO);$$

2.° Seguendo il processo di Gingembre, vale a dire con una *dissoluzione di potassa* o di *soda caustica* con fosforo, e sostituendo la soluzione alcalina con calce spenta, con un eccesso di fosforo in pezzettini leggermente inumiditi. L'apparecchio è lo stesso in ambidue i casi. È un piccolo matraccio a cui è adattato un tubo convenientemente curvato. Le bolle s'infiammano all'aria producendo corone di fumo. 3.° Si ottiene ugualmente l'idrogeno fosforato spontaneamente infiammabile decomponendo l'acqua col *fosfuro di calcio* Ca^2Ph, che si prepara misto con calce o fosforato di calce, facendo passare il fosforo in vapore sulla calce viva scaldata al rosso. Questo fosfuro di calcio projettato nell'acqua dà il *fosfuro d'idrogeno gasoso*, misto a vapori di fosfuro liquido e d'idrogeno libero; nello stesso tempo si forma *ipofosfito di calce*.

Se si vuole l'idrogeno fosforato non infiammabile spontaneamente, si projetta il *fosfuro di calcio* non più nell'acqua, ma nell'acido cloridrico concentrato. Una bottiglia tubulata (fig. 79) contiene l'acido cloridrico, s'introduce il fosfuro dal tubo che la sormonta, dopo che una corrente d'acido carbonico ha traversato l'apparecchio per scacciarne l'aria, a fine di evitare le esplosioni: dopo ciò si tappa il tubo immediatamente. L'idrogeno fosforato di mano in mano che si produce caccia davanti a sè l'acido carbonico e giunge nella provetta, per mezzo d'un tubo ricurvo. Sotto l'influenza dell'acido cloridrico si è formato *cloruro di calcio* e fosfuro liquido:

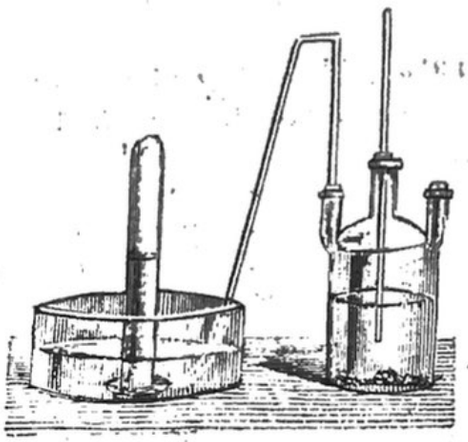


Fig. 79. — PREPARAZIONE DELL'IDROGENO FOSFORATO NON INFIAMMABILE SPONTANEAMENTE.

$$Ca^2Ph + 2HCl = 2CaCl + PhH^2;$$

ma in contatto dell'eccesso di acido cloridrico, il fosfuro liquido si scinde in fosfuro gasoso che si svolge ed in fosfuro solido che resta nella bottiglia:

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

Il cloro decompone il fosfuro d'idrogeno producendo calore e luce, e l'esperienza presenta molti pericoli. Si può evitarli introducendo non già l'idrogeno nel cloro, ma il cloro nell'idrogeno fosforato e facendolo passare bolla per bolla.

La composizione dell'idrogeno fosforato è corrispondente a quella dell'ammoniaca, e questo composto presenta proprietà basiche, se non altrettanto energiche, almeno ben determinate. Difatti si combina anch'esso con un volume di *gas jodidrico* uguale al suo; e il prodotto cristallizza in prismi a base quadrata, bianchi, indecomponibili dal calore, ma insolubili nell'acqua che li decompone. Il solo calore non decompone questa combinazione, ma, scaldandola in contatto dell'aria, si accende; gli *ossiacidi* potenti la decompongono, ma gli *idracidi* non hanno azione veruna sopra di essa. L'ammoniaca, essendo una base più energica dell'idrogeno fosforato, ne prende il posto. Siccome l'idrogeno fosforato si comporta davanti ai cloruri di stagno, d'antimonio o di titanio come l'ammoniaca, si danno a questi due corpi formole analoghe;

stantechè PhH^3 corrisponde a quattro volumi come la formola del gas ammoniaco.

Fosfuro d'idrogeno liquido ($PhH^2 = 34$). — Questo fosfuro d'idrogeno, ottenuto per la prima volta da Paolo Thenard, si produce nella maggior parte delle reazioni che danno origine al fosfuro gasoso. È un liquido incoloro, insolubile nell'acqua, d'un potere rifrangente notevolissimo, spontaneamente infiammabile a contatto dell'aria e ardente con fiamma luminosissima. Si decompone sotto l'influenza della luce diffusa, e con grande rapidità alla luce del sole: allora si scinde in fosfuro gasoso ed in fosfuro solido:

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

L'apparecchio per ottenere il *fosfuro d' idrogeno liquido* è composto d'una bottiglia a due tubulature *A* (fig. 80) che si riempie per tre quarti d'acqua. Vi si adatta un tappo munito d'un tubo dritto e largo *D*, per il quale si fanno entrare dei bastoncini di *fosfuro di calcio;* una delle tubulature è traversata da un tubo *E* che pesca nell'acqua; per esso i gas si svolgono finchè vi è aria, e in esso, prima dell' operazione, si fa passare una corrente d'acido carbonico per scacciare l'aria della bottiglia e prevenire le esplosioni. L'altra tubulatura sorregge un tubo ricurvo *GFHIC*, destinato a ricevere e condensare il fosfuro che si svolge. Questo tubo è in una vaschetta *F*, e coperto con un miscuglio di ghiaccio e di sale. La bottiglia *A* è posta in un bagnomaria *B*, contenente acqua a $+60°$. Quando tutto è così disposto, s'introducono rapidamente dal tubo *AD* due o tre frammenti di *fosfuro di calcio*, dopo aver chiuso il tubo recipiente in *C* con un tappo. Il gas, svolgendosi, espelle l'aria dal tubo *E;* quando essa è interamente scacciata, si tappa questo tubo e si toglie il turacciolo in *C;* il gas passa allora dal tubo *GFHIC;* il fosfuro liquido ed il vapor acqueo sono condensati dalla miscela refrigerante, e l'acqua viene congelata. Il gas idrogeno fosforato si svolge trascinando un po' di fosfuro liquido; è perciò che si infiamma in *C*, producendo molto fumo d'acido fosforico, soffocante, perchè bisogna operare nella oscurità. Quando si sono impiegati 30 grammi circa di fosfuro di calcio si ha nel tubo abbastanza fosfuro per poter arrestare l'operazione. Allora si ritira con precauzione la vaschetta dove sta la miscela frigorifera, si stappa il tubo *E* e si rimette il turacciolo in *C;* si fa fondere il ghiaccio formatosi nel tubo, e inclinandolo si fa colare il prodotto nell'ampolla *HI*, formata dallo stringimento del tubo in due punti, indi si chiude l'ampolla in *H* col cannello; finalmente la si chiude in *C*.

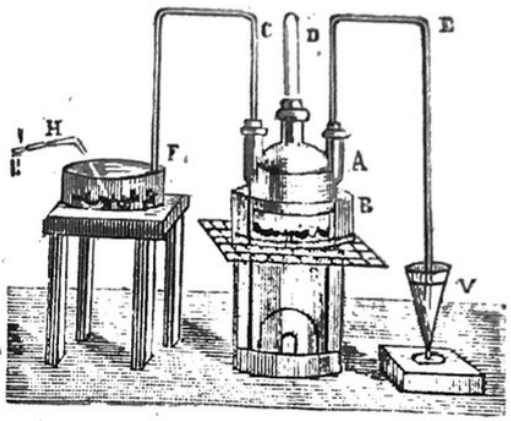


Fig. 80. — PREPARAZIONE DEL FOSFURO DI IDROGENO LIQUIDO.

Fosfuro d'idrogeno solido ($Ph^2H = 65$). — Questo fosfuro solido, ottenuto prima da Rose e più perfettamente da Leverrier, si prepara facendo arrivare del fosfuro gasoso spontaneamente infiammabile in fondo a un vaso di vetro

contenente mercurio, e sopra il quale si versa acido cloridrico che scinde i vapori di fosfuro liquido in fosfuro gasoso e fosfuro solido. Il mercurio impedisce che l'estremità del tubo adduttore sia ostruita dal fosfuro solido.

Il *fosfuro d'idrogeno solido* è una polvere d'un bel color giallo; esposto alla luce diventa rosso sporco; ha un debole odore di fosforo, è insipido, non splende nell'oscurità, non brucia all'aria che scaldato a $+150^{o}$. A questa temperatura brucia colla stessa vivacità del fosforo. Non si decompone che ad un calore superiore a $+175^{o}$ fuori del contatto dell'aria, ed allora si scinde in idrogeno e fosforo che si forma in globuli. È insolubile nell'acqua e nell'alcool; la luce lo decompone rapidamente quando è in contatto coll'acqua, altrimenti lo decompone lentamente in idrogeno e fosforo rosso.

Fuochi fatui. — I tre composti idrogenati del fosforo non possono esistere in natura, causa l'azione energica che l'aria esercita su di essi; tuttavia si

Fig. 81. — Fuochi fatui.

producono spontaneamente nei luoghi dove stanno sotterra materie animali, e sopratutto nelle paludi e nei cimiteri umidi. Il fosforo, abbiam detto, è uno degli elementi della materia cerebrale, dei nervi e di altre parti dell'organismo. Dalla lenta decomposizione di queste sostanze in seno alla terra umida, prende origine e si spande nell'atmosfera attraverso le fessure del terreno una quantità più o meno grande di gas idrogeno fosforato, solo o misto di fosfuro liquido. Allora s'infiamma quasi sempre, producendo quei fuochi improvvisi e vacillanti, che i campagnuoli vedono con tanto terrore e inquietudine durante la notte, e che credono essere folletti o anime purganti (fig. 81). Questi *vapori luminosi senza calore*, come li chiamava Newton, appajono molto più frequentemente d'estate che d'inverno, perchè la decomposizione spontanea delle materie animali è più attiva nella calda che nella fredda stagione. Si mostrano in particolar modo nelle località dove il terreno solcato da crepacci copre residui organici sepolti da lungo tempo. Nelle vaste paludi degli Stati Uniti, e specialmente nella valle del Connecticut, queste luci fatue sono molto più frequenti che in alcuna parte del vecchio continente, e in America come in Europa i fuochi fatui sono una sorgente di superstizioni

popolari, una causa d'inganno e di pericolo per i viaggiatori smarriti di notte nelle contrade paludose. Non lungi dall'Acheronte, detto *Mauropotamo* o fiume Nero, nell'Epiro, si trova la palude Acherontea, dove si vedono errare continuamente fiamme fosforescenti. Fu questo fenomeno naturale, di cui gli antichi non potevano conoscere la cagione, che aveva loro inspirato l'idea di circondare l'Averno con un fiume di fuoco detto *Periflegetonte*.

La fosforescenza dei pesci morti, che tutti conoscono, non è più prodigiosa dell'apparizione d'un fuoco fatuo. È dovuta all'emissione lenta di *idrogeno fosforato*, proveniente dalla putrefazione del loro latte, materia ricchissima di fosforo. (G. Girardin).

Arsenico (As = *75; in volume = 1; densità = 5,7*). — Gli antichi non conoscevano l'*arsenico* che allo stato di solfuri naturali. La *sandracca* di Vitruvio, di Plinio, di Dioscoride, era un solfuro arsenicale che portava altresì i nomi di *orpimento* e d'*arsenico*. La s'impiegava nella pomata depilatoria: i Misii e i Cappadoci ne facevano uno speciale commercio. Ne facevano uso altresì come veleno: « Preso in bevanda, dice Dioscoride, cagiona violenti dolori negli intestini che sono vivamente corrosi; perciò bisogna porvi rimedio con tutto quello che può addolcire il corrosivo. » E raccomanda il succo delle malve, la decozione di seme di lino, di riso, le emulsioni e i giulebbi emollienti. Nel medio evo, i principi e i re non ignoravan questo mezzo di liberarsi dai loro nemici. Nel 1384, Carlo il Malvagio, re di Navarra, dava precise istruzioni al menestrello Woudreton per avvelenare Carlo VI, re di Francia, il duca Valois, fratello del re, ed i suoi zii, i duchi di Berry, di Borgogna e di Borbone.

« Tu vai a Parigi, e, se lo vuoi, potrai, disse Carlo, rendermi grande servigio. Se vuoi fare ciò che ti dirò, ti renderò ricco e ti farò del bene. Ecco come farai: V'è una droga che si chiama *arsenico sublimato*. Se un uomo ne mangiasse quanto un pisello, non vivrebbe più. Ne troverai a Pamplona, a Bordeaux, a Bajona e in tutte le grandi città dove passerai, nelle botteghe degli speziali. Prendi di questa roba e falla in polvere. E quando sarai nella casa del re, del conte di Valois suo fratello, dei duchi di Berry, di Borgogna e Borbone, tienti vicino alla cucina, alla tavola, alla bottiglieria o qualche altro luogo che stimerai meglio al caso tuo; e metti di questa polvere nelle zuppe, nelle carni, nei vini, se lo puoi fare con sicurezza; altrimenti non farlo » (fig. 72 a pag. 169).

È con questa sostanza che la celebre avvelenatrice Toffana componeva, verso la fine del XVII secolo, il veleno col quale fece perire, si dice, più di seicento persone, fra cui il papa Pio III e Clemente XIV. Molto prodiga della sua acqua mortifera, la Toffana ne dava in forma di elemosina alle donne che prevedevano di poter consolarsi della morte dei loro mariti. Questa soluzione arsenicale era impiegata a diversi gradi di concentrazione, poichè si misurava la quantità da amministrarsi in proporzione del tempo nel quale si voleva ottenere la morte.

Aggiungiamo che colla stessa sostanza, ancora ai nostri giorni, si commettono la maggior parte dei delitti di avvelenamento, delitti di cui, del resto, la medicina legale scopre subito le tracce, come vedremo fra poco.

Fu un chimico svedese, Giorgio Brandt (1694-1768) direttore del laboratorio di Stoccolma, quegli che nel 1733, rivelò che l'arsenico bianco è un ossido metallico solubile nella potassa e precipitabile dagli acidi; che è fusibile e che comunica al vetro di piombo un colore rosso; che è fragile, ecc. Fu lui che ottenne il primo bastoncino d'arsenico metallico scaldando dolcemente fino al rosso una pasta d'arsenico bianco con olio.

L'arsenico è uno dei corpi semplici più diffusi; accompagna la maggior parte dei minerali metallici, sia allo stato nativo, come a Santa Maria delle Miniere (Alsazia-Lorena), sia allo stato di acido, di solfuro (realgale AsS^3, orpimento AsS^2) sia allo stato di leghe o di arseniuri. Puro, è in pezzi, in lamelle o in aghi, solido, fragile, grigio-ferro, e con aspetto d'acciajo; ma al contatto dell'aria diventa tosto d'un nero grigiastro, in seguito a un principio di ossidazione; gli si rende la lucentezza immergendolo nell'acqua clorata. Comincia a volatilizzarsi verso 180°, ma solo a 300° si riduce completamente in vapori incolori, pesantissimi, senza passare per lo stato liquido intermedio. Esso passa dunque dallo stato solido al gasoso, a meno che non venga sottomesso ad una pressione superiore all'atmosferica. Gettato sui carboni ardenti brucia con fiamma bianca, spandendo densi vapori d'acido arsenioso, ed esalando un'odore agliaceo così pronunciato che basta a far riconoscere la presenza delle più piccole quantità di questo corpo puro o mescolato a materie straniere. Gettandolo nel cloro gasoso, alla temperatura ordinaria, abbrucia vivamente producendo *cloruro d'arsenico*, i cui vapori sono deleterii. L'arsenico nativo è impiegato nelle arti per la preparazione dei telescopi; quella che in commercio si dice *polvere moschicida*, e molto impropriamente *miniera di cobalto*, è arsenico nativo nerastro e polverizzato. Se ne mette alquanto con acqua in un piatto, e una piccola quantità assorbendo l'ossigeno dell'aria si trasforma in acido *arsenioso* che si scioglie e rende l'acqua velenosa; l'uso di questa polvere non è senza pericoli.

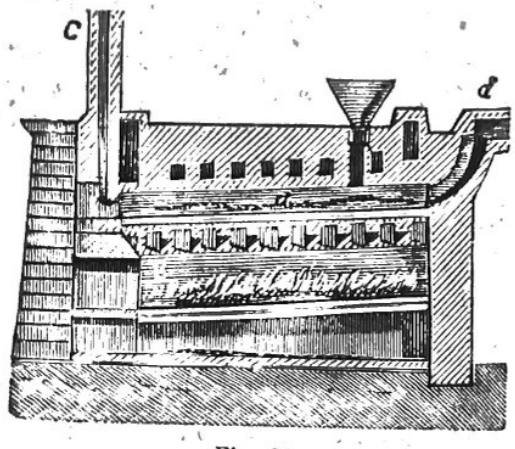


Fig. 82.
PREPARAZIONE DELL'ACIDO ARSENIOSO.

Si ottiene generalmente l'arsenico scaldando in storte cilindriche il *mispickel* ($FeAs + FeS^2$) e questo corpo dà *solfuro di ferro*, che resta nella storta e arsenico che volatilizza e va a deporsi nei cilindri superiori. Si facilita la separazione dell'arsenico aggiungendo un po' di ghisa, indi lo si purifica distillandolo con una certa quantità di carbone:

$$FeAs + FeS^2 = 2FeS + As.$$

Acido arsenioso ($AsO^3 = 99$; *densità* $= 3{,}738$). — Questo corpo, più conosciuto sotto i nomi di *arsenico*, *arsenico bianco*, *ossido bianco d'arsenico*, *polvere per topi* si ottiene coll'arrossimento degli *arseniuri di nichel* o di *cobalto*. Questi minerali scaldati in una muffola di terra refrattaria (fig. 82), leggermente inclinata, subiscono l'azione ossidante d'una corrente d'aria che

trascina l'acido arsenioso di mano in mano che si produce; quest'acido va per il condotto *d*, a deporsi in camere fredde. Si purifica quindi l'acido con una nuova distillazione in un cilindro di ghisa.

Tali operazioni sono in sommo grado pericolose. Gli operai che vanno a

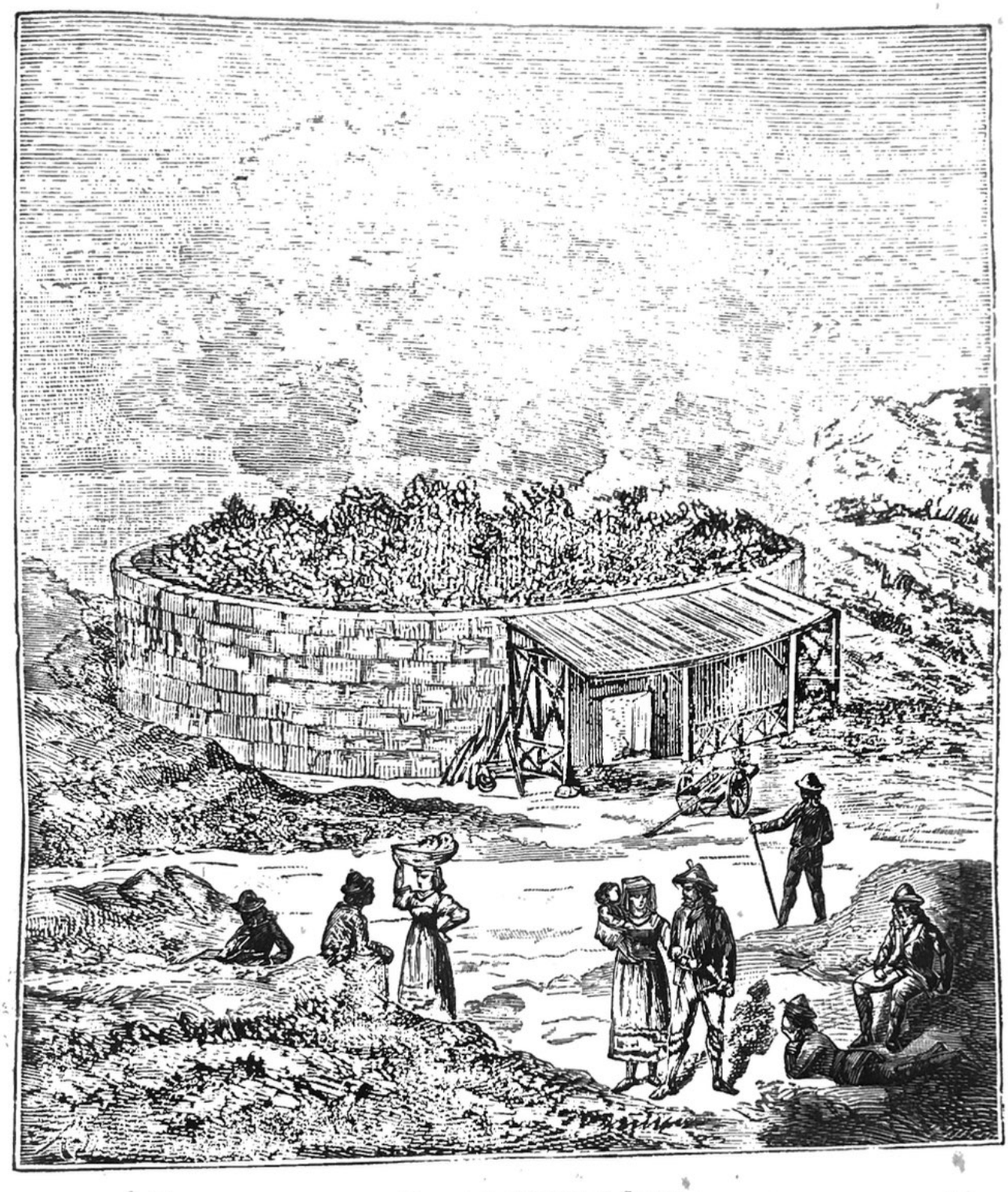


Fig. 83. — I Calcheroni in Sicilia.

raccogliere l'acido arsenioso nelle camere si coprono la faccia con una maschera di pelle munita di occhiali di vetro ed indossano un vestito di pelle chiuso con molta cura. Sotto la maschera, alle narici ed alla bocca pongono una spugna o una tela bagnata per purificare l'aria necessaria alla respirazione. Malgrado questo, soccombono, ed i fabbricati per la condensazione, nelle offi-

cine di Reichenstein e Altenberg, vengono chiamate *Torri del veleno*. Quelli che eseguiscono queste operazioni sono per lo più dei condannati a morte, e vengono sottomessi a meticolose precauzioni di regime: soppressione delle bevande alcooliche, somministrazione di due bicchierini d'olio d'oliva al giorno, poca carne, ed invece legumi in quantità conditi con molto burro, per nutrimento.

L'*acido arsenioso* è un corpo solido, bianco, inodoro; il suo sapore è nauseabondo e acre; eccita la salivazione; si può ottenerlo secco o in massa vetrosa, trasparente, alquanto giallastra; allora è indicato col nome di *acido vetroso*. A lungo andare perde la trasparenza e diventa opaco progressivamente dalla superficie al centro; si dice allora *acido porcellanico*. La sua densità non è la stessa nei due casi; quella dell'acido vetroso è 3,7385 e quella dell'acido porcellanico 2,699. Sono due stati *isomerici*, nei quali l'acido arsenioso non possiede la medesima solubilità nell'acqua, disciogliendo questa tre volte più di acido vetroso che di acido porcellanico. Frantumato, l'acido vetroso perde la sua solubilità; sotto l'influenza dell'acqua, a caldo, l'acido porcellanico tende a passare allo stato d'acido vetroso e l'acido vetroso in dissoluzione passa, a freddo, allo stato di acido porcellanico.

L'*acido arsenioso* può cristallizzarsi sotto due forme incompatibili: è dunque *dimorfo*. Quando cristallizza alla temperatura ordinaria, sia per la condensazione del suo vapore su una parete fredda, sia per evaporazione o raffreddamento della sua dissoluzione nell'acqua o nell'acido cloridrico prende la forma di ottaedri regolari, se la cristallizzazione ha luogo verso 250° per condensazione del vapore sopra una parete calda, cristallizza in prismi dritti a base rombica.

L'ossigeno e l'aria non hanno azione sull'acido arsenioso nè a caldo nè a freddo; l'idrogeno, specialmente allo stato nascente, lo riduce. Il carbone, il ferro e lo zinco pure lo riducono, ma a caldo. L'ammoniaca lo scioglie senza combinarsi con esso, l'acido azotico e sopratutto l'acqua regia lo cambiano in acido arsenico.

L'*acido arsenioso* è un violentissimo veleno, ed è anche più pericoloso di altre sostanze venefiche, perchè polverizzato può facilmente scambiarsi collo zucchero bianco. Sotto qualunque forma esso sviluppa macchie rosse cancrenose sui tessuti animali, che ulcera e distrugge completamente quando vi rimanga a contatto per un certo tempo. I sintomi dell'avvelenamento si manifestano ordinariamente un quarto d'ora dopo l'introduzione dell'acido nello stomaco; le vittime soccombono fra i più atroci dolori. Come contraveleno bisogna impiegare l'*idrato di sesquiossido di ferro* o la *magnesia*, leggermente calcinata e stemperata nell'acqua: queste sostanze si combinano coll'acido arsenioso e formando composti insolubili neutralizzano la sua azione.

L'industria impiega l'*acido arsenioso* per la preparazione di alcuni colori, come il *verde di Scheele* e di *Schweinfurt*, per il raffinamento del vetro, per la fabbricazione dello smalto; per la tintoria e indianeria unendolo alla potassa; per preservare dagli insetti la pelle degli animali imbalsamati. L'agricoltura lo impiega per la calcinazione del grano e sopratutto per la distruzione dei topi e dei sorci, mescolandolo alle noci, al sego, alla sugna o alla farina. A Buenos Aires, le pelli dei buoi per l'esportazione si tengono tuf-

fate alcuni giorni in un'acqua contenente un decimo di acido arsenioso, a fine di garantirli dalla corruzione durante il tragitto. Finalmente anche la medicina utilizza questo violento veleno nella cura delle febbri intermittenti ribelli e delle febbri palustri, in quella dei cancri e di diverse malattie cutanee. È la base di diverse polveri o paste destinate a rodere le carni cancerose; la famosa *polvere escarotica del frate Cosimo* è composta di acido arsenioso. Finalmente un grandissimo numero di acque minerali, specialmente quelle del Mont-Dore, della Bourboule, di Vichy, di Pouges, di Plombières, di Spa, di Ems, di Bagnères-de-Bigorre contengono quantità apprezzabilissime d'arsenico allo stato salino e bisogna attribuire alla presenza di questi composti una parte delle loro proprietà curative.

Le giovani contadine della Stiria, della Transilvania, e da qualche tempo, a quanto dicesi, anche le dame francesi, si abituano a poco a poco a mangiare l'acido arsenioso per acquistare lo sguardo brillante, la carnagione delicata e una graziosa pinguedine. Questa singolare azione dell'acido arsenioso è conosciuta per i cavalli; i palafrenieri delle grandi case ne aggiungono un buon pizzico all'avena che danno alle bestie di valore per dar loro l'aspetto florido ed il pelo lucido; nei paesi di montagna i carrettieri praticano la stessa cosa per ajutare i loro cavalli a salire le pendenze un po' ripide, ed i cacciatori del Tirolo e dell'Austria altresì ne mangiano per agevolare la respirazione nelle marce ascendenti.

Acido arsenico ($AsO^5 = 115$). — L'acido *arsenico* era conosciuto da gran tempo allo stato di combinazione quando Scheele lo ottenne libero. Lo si trova in natura combinato con alcune basi, la calce, gli ossidi di ferro, di rame, di cobalto, di piombo, ecc. È un corpo solido, bianco, inodoro. Lo si ottiene in grossi cristalli in una soluzione di consistenza siropposa; è solubilissimo nell'acqua ed anche deliquescente; il suo sapore è fortemente acido, acre e caustico; è ancora molto più velenoso dell'*acido arsenioso*; il che deriva da ciò, che essendo più solubile, la sua azione è più immediata; arrossa il tornasole come tutti gli acidi energici. Lo si può ottenere *anidro* scaldandolo un po' al disotto del calor rosso; a questa temperatura si decompone parzialmente in acido arsenioso e ossigeno: il resto si sublima senza decomposizione. L'idrogeno e il carbonio lo riducono a caldo. Il solfo lo decompone; l'acido solforoso lo riduce allo stato d'acido arsenioso, lentamente alla temperatura ordinaria e rapidamente a 100°. L'acido solfidrico lo trasforma lentamente in solfuro, mentre invece reagisce immediatamente sull'acido arsenioso; perciò se si vuole accertarsi della presenza dell'arsenico con questo reagente, e che non vi sia reazione immediata, si fa bollire il liquido con acido solforoso od un solfito per ridurlo allo stato di acido arsenioso e si fa agire nuovamente l'acido solfidrico, che produce immediatamente un precipitato giallo di solfuro d'arsenico.

Oggidì si prepara l'acido arsenico molto in grande, perchè è diventato la materia prima di magnifici colori, per mezzo di varii derivati del catrame delle officine del gas, specialmente del *rosso d'anilina*.

Arseniuro d'idrogeno ($AsH^3 = 78$; *in volume* $= 4$; *densità* $= 2{,}695$). — Questo gas, chiamato anche *idrogeno arsenicato, idrogeno arseniato,* è un veleno ben più sottile dei precedenti e che determina la morte nelle più pic-

cole dosi, agendo sul sistema nervoso. Gehlen, chimico tedesco, perì nel 1815 dopo nove giorni di spasimi atrocissimi per averne respirato alcune tracce cercando di verificare se il suo apparecchio non ne perdeva. Nel 1866, in una fabbrica di Parigi, di due operai esposti ad uno svolgimento di questo gas, l'uno morì immediatamente, l'altro provò i più gravi accidenti.

È un gas incoloro e d'un odor agliaceo, nauseabondo; alla temperatura di — 40° si liquefa; è infiammabile e brucia con fiamma biancastra, producendo acqua ed acido arsenioso. Se il vaso è stretto, o l'aria non giunge in quantità sufficiente, brucia l'idrogeno solo e l'arsenico si deposita in polvere nera; il solo calore lo decompone in idrogeno ed arsenico. Queste due proprietà servono a riconoscere la presenza dell'arsenico anche in quantità estremamente piccola nel caso di avvelenamento. L'acqua scioglie una piccola quantità di questo gas, un quinto, senza alterazione, quando non contiene aria, ma se è aerata il gas è rapidamente decomposto; l'idrogeno si combina coll'ossigeno di quest'aria; l'arsenico si deposita. Quando questo gas umido è chiuso in una bottiglia imperfettamente tappata si riproduce lo stesso fenomeno, e l'arsenico, deponendosi sul vetro vi forma uno strato iridescente che vi aderisce. Il cloro lo decompone istantaneamente con produzione di calore e di luce. Bisogna far passare il cloro bolla per bolla nell' idrogeno arsenicato a fine di evitare ogni pericolo. In questo caso si forma *idruro d'arsenico* e *acido cloridrico*. Se si fa passare l' idrogeno arsenicato nel cloro si avrà *cloruro d'arsenico* e *acido cloridrico*. Il bromo, l'iodio, lo decompongono ugualmente; il solfo, il fosforo a +150°. I metalli alcalini lo decompongono a caldo liberando l'idrogeno e combinandosi coll'arsenico. Quando si decompone l'acqua impiegando come elettrodo negativo una sbarretta d'arsenico metallico, questo metallo si copre di un deposito bruno di arseniuro d'idrogeno solido (As^2H); si ottiene ugualmente questo corpo quando si fa agir l'acqua sull'arseniuro di potassio.

Si ottiene questo gas per mezzo dell' *arseniuro di zinco*, che si prepara scaldando in una storta di gres un miscuglio di zinco in grani e d'arsenico polverizzato in parti uguali; si tratta questo arseniuro con tre parti d'acqua e d'acido solforico; si ha solfato di zinco e idrogeno arsenicato:

$$Zn^3As + 3(SO^3HO) = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

Mezzo di riconoscere l'arsenico in caso di avvelenamento. — Da quanto abbiam detto, si capisce quanto sia facile trovare tracce di arsenico ingerito nello stomaco o negli intestini d'una persona avvelenata o nelle materie da essa vomitate. Un chimico inglese, James Marsh, propose nel 1836 un apparecchio proprio a scoprire le più piccole quantità d' arsenico nelle sostanze colle quali è mescolato. I tossicologi si sono affrettati ad adottare questo processo che riduce ad una inaspettata semplicità la ricerca dell'arsenico nei casi criminali. Il celebre prccesso della signora Lafarge nel 1840, e i dibattimenti giudiziari ed accademici che ne seguirono, hanno dato al processo ed all'apparecchio di Marsh una tal fama, che è indispensabile parlarne (figura 77 a pag. 177).

In origine quest'apparecchio aveva una forma incomoda e alquanto com-

plicata. Chevallier l'ha molto semplificato e ridotto ad una provetta di vetro munita di un turacciolo con due fori, in uno dei quali penetra un tubo a imbuto per l'introduzione dei liquidi, e l'altro porta un tubo curvato ad angolo retto ed affilato per l'uscita dell'idrogeno. Per operare s'introduce lo zinco puro in grani nella provetta; si mette a posto il turacciolo, indi dal tubo a imbuto si versa sul metallo acido solforico diluito in 7 parti d'acqua. Quando lo svolgimento d'idrogeno è durato alcuni minuti e non rimane più aria nell'apparecchio, s'infiamma il gas e si riceve la fiamma su un piatto di porcellana. In tal caso il piatto non si macchia, e si copre soltanto d'acqua condensata. Allora si versa parzialmente nel tubo a imbuto il liquido in cui si suppone l'esistenza d'un composto arsenicale. Se il veleno esiste realmente nel liquido, la fiamma cambia subito di colore e deposita sul piatto che le viene avvicinato delle macchie metalliche iridescenti, ed in quantità tanto maggiore quanto più grande è la quantità d'arsenico contenuto nella solu-

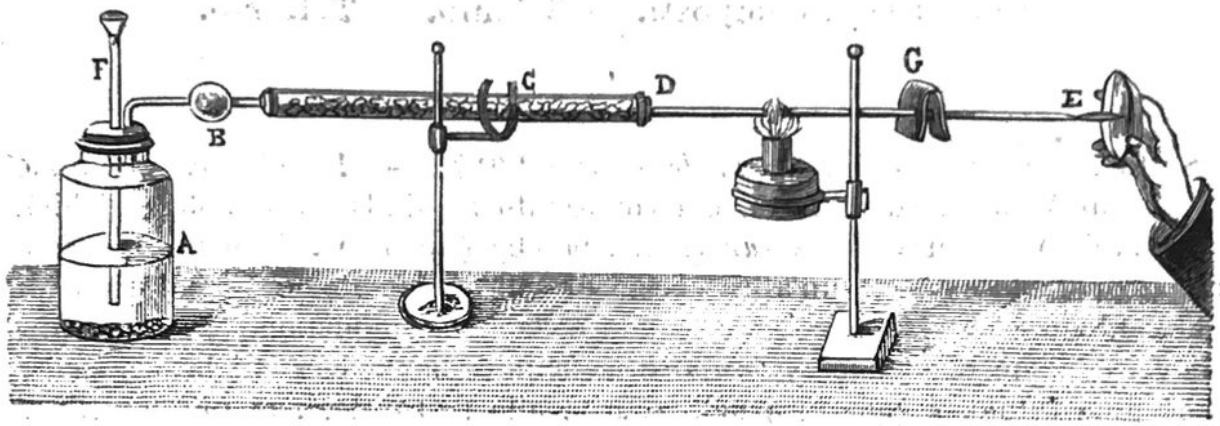


Fig. 84. — Apparecchio di Marsh dell'Accademia francese.

zione. Questo metodo è d'una estrema sensibilità: giacchè l'anello appare quando il liquore non contiene che un ventimillesimo di veleno.

V'è un altro mezzo, dice Girardin, di render sensibili le quantità d'arsenico che non si manifestano od appajono in modo dubbioso colle macchie; fu consigliato da Soubeiran, ed è quello che consiste nello scaldare al rosso cupo una parte del tubo dal quale sfugge il gas arseniato, il quale viene decomposto in idrogeno che sfugge, e arsenico metalloide che va a condensarsi sotto forma di anello a una certa distanza dalla parte del tubo sottomessa all'azione del calore. L'Accademia delle scienze diede la preferenza a quest'apparecchio perfezionato per le ricerche di medicina legale.

In quest'apparecchio (fig. 84) il tubo di svolgimento porta una bolla *B* che si riempie di cotone per trattenere l'acqua e le porzioni di liquido trascinate dal gas; indi entra in un altro *C*, più largo, pieno d'amianto, che ha per effetto d'arrestare tutte le materie straniere in sospensione. Al tubo largo e orizzontale è adattato un tubo stretto *D E* di parecchi decimetri di lunghezza, affilato alla sua estremità *E* e inviluppato in una foglia d'oro sopra una parte della lunghezza *D G*. È quella che si scalda al rosso per mezzo d'una lampada o di carboni, dopo aver posta una lamina di rame raspato, piegata sopra sè stessa a guisa di schermo per impedire al tubo di scaldarsi ad una distanza troppo grande dalla parte colpita dalla fiamma della

lampada. In questo modo l'arsenico si deposita sotto forma d'anello, più innanzi della parte scaldata del tubo. Si può nello stesso tempo dar fuoco al gas che esce dall'apparecchio, e cercar di raccogliere le macchie sopra un piatto.

L'impiego dell'apparecchio di Marsh esige, per le operazioni di medicina legale, una quantità di precauzioni e di cure particolari, la cui descrizione ci condurrebbe fuori dai limiti del nostro lavoro, e che noi possiamo omettere senza pregiudizio di sorta.

CAPITOLO VII.

Solfo e suoi composti. — Selenio. — Tellurio.

Solfo (S = *16; in volume = 1; densità = 2,087*). — Il *solfo*, così comune intorno al Vesuvio ed all'Etna, era conosciuto fin dalla più remota antichità. I Romani lo chiamavano *sulfur vivum*, perchè non aveva bisogno d'essere trattato col fuoco, come un'altra specie di solfo chiamato *gleba* (minerale di solfo). L'odore caratteristico che spande colla sua combustione (odore dovuto alla formazione dell'acido *solforoso*) e la fiamma livida con cui brucia e che, come dice Plinio, « comunica nell'oscurità alle figure degli astanti il pallore cadaverico » l'avevano fatto scegliere ben presto per il compimento di certe cerimonie religiose. Stante la sua pretesa origine, supponevano esistere in esso anche una virtù purificatrice; poichè si credeva che il solfo rinchiudesse in sè una forza di fuoco. Era questo soltanto un modo di vedere teorico. Ma fu avidamente raccolto e stranamente commentato; il solfo fu considerato per molto tempo come una condensazione della materia del fuoco, di cui più tardi si fece, sotto il nome di *flogistico*, una singolare entità: ne abbiamo già parlato in addietro.

È sopratutto presso i vulcani in attività che ancora in oggi si trova il solfo in maggior copia. Il Vesuvio, l'Etna, i vulcani d'Islanda, di Giava, della Guadalupa, dell'America meridionale, delle isole Sandwich, ecc., ne eruttano continuamente. Vi hanno alcuni vulcani spenti i cui dintorni sono tanto impregnati di solfo (fino a 10 metri e più) da essere chiamati *terre di solfo, solfatare, solfare;* tali sono per esempio le solfatare di Pozzuoli, della Sicilia, dell'Islanda, delle Antille, i pinnacoli di solfo del vulcano di Pasto, ecc.

La presenza del solfo nel regno organico è conosciuta da gran tempo. Lo si era segnalato, sin dai tempi più remoti, in certe piante, quali il rafano, il crescione, i navoni, i semi di senape, le cipolle, e, da poco, si scoperse che i fiori del sambuco, del tiglio, dell'arancio e di molte altre piante ne contengono pure quantità sensibili. Le uova, la fibra muscolare, il latte cagliato, la lana, i capelli, i crini, la materia cerebrale, le lumache delle vigne, ecc., parimenti ne racchiudono. Il solfo è dunque necessario alla costituzione degli

esseri organizzati, dal zoofito e dall'infusorio microscopico sino ai mammiferi. Si è verificato che il corpo d'un uomo ordinario rappresenta in media 11 chilogrammi di sostanza organica secca, contenente press' a poco un centesimo del suo peso di solfo cioè 110 grammi.

Il solfo presenta proprietà fisiche singolarissime. Alla temperatura ordinaria è un corpo solido d'un colore giallo limone, insipido, inodoro e che acquista collo strofinamento l'odore particolare dei corpi elettrizzati. È insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell' alcool, ma si discioglie facilmente nella *benzina*, negli *olii essenziali* e sopratutto nel *solfuro di carbonio*. È cattivo conduttore del calore e dell'elettricità. Il calore della mano basta per produrre in questo corpo una dilatazione delle parti superficiali, e per determinare quindi nelle parti interne non scaldate la separazione dei cristalli poco aderenti; da ciò alcune rotture indicate da leggeri scricchiolii, che si fanno fortissimi immergendo bruscamente il *solfo in canna* nell'acqua calda.

Il punto di fusione del solfo è 109°; entra in ebollizione a 460°. A 109° è fluido come l'olio, ma elevando la temperatura va colorandosi sempre di più, e acquista in pari tempo una viscosità così grande che a 260° si può capovolgere il pallone dove si trova, senza che esso si riversi. Continuando ad elevare la temperatura, diventa alquanto più fluido, ed entra finalmente in ebollizione, producendo vapori rossastri. Quando lo si riscalda a 350° e più, se lo si fa colare in filetti nell'acqua fredda, non si solidifica interamente, ma resta molle, elastico, rosso bruno, trasparente, e così rimane per un tempo più o meno lungo, in capo al quale lo si vede lentamente riprendere il suo colore giallo e diventare friabile.

Questa trasformazione si opera tanto più lentamente quanto più il solfo vien colato caldo, ed il raffreddamento è men rapido. Se lo si mantiene a 400° prima di farlo colare; conserva il suo color rosso. Questo *solfo molle*, è talvolta composto di due varietà di solfo, di cui l'una è nello stato ordinario e l'altra è conosciuta sotto il nome di *solfo amorfo*. Quest'ultimo non è solubile nel solfuro di carbonio e presenta così un caso notevole d'*isomeria;* è solubile nell'alcool anidro e la sua soluzione lascia deporre col raffreddamento *cristalli prismatici* dapprima, indi *ottaedrici*. Il suo calore specifico è superiore a quello del solfo ordinario; vi è inoltre una differenza di fusibilità da 11 a 12 gradi tra il punto di fusione di queste due specie dello stesso corpo. Il solfo molle ha analogia coi corpi vetrificati, e, come essi, ritorna spontaneamente e più presto, sotto l'influenza del calore, allo stato *cristallino;* si può dunque considerarlo come *solfo vitreo*.

Appena che il solfo è fuso emette vapori, e ciò si può verificare coprendo il crogiuolo con una lastra di vetro, la quale non tarderà a coprirsi di un deposito di solfo che, osservato col microscopio, mostra di essere composto di globuli chiamati *otricoli*, formati d'un inviluppo contenente solfo liquido; ma se l'otricolo vien rotto, il solfo non tarda a cristallizzare. È ciò che volgarmente dicesi il *fiore di solfo*.

Il solfo può dunque presentarsi sotto quattro diversi stati: *otricolare, molle, amorfo, cristallizzato*.

Esso assume forme dipendenti da due sistemi cristallini incompatibili: 1.° l'*ottaedro retto*, allungato *a base rombica;* 2.° il *prisma obliquo a base rom-*

bica (fig. 85). Il solfo ordinario, sciolto nel solfuro di carbonio, nelle essenze, ecc., lascia sempre deporre, per effetto della evaporazione spontanea, alla temperatura ordinaria, *ottaedri* spesso modificati da *troncature*. Un solfo qualunque fuso, indi raffreddato lentamente, lascia, dopo aver fatta colare la parte centrale che non si sarà lasciata solidificare, cristalli prismatici. Il solfo fuso recentemente e sciolto nel solfuro di carbonio presenta le due forme di cristalli; se si opera sul solfo molle i cristalli prismatici sono più abbondanti. Una soluzione di solfo che da cristalli ottaedrici coll'evaporazione spontanea, dà cristalli prismatici evaporando rapidamente. I cristalli prismatici perdono prontamente la loro trasparenza, e si vede che si è prodotto una specie di rosario di cristalli ottaedrici fra i quali esistono dei vuoti.

Il *solfo*, il *selenio* ed il *tellurio* formano una famiglia naturale ben caratterizzata ed hanno un'analogia perfetta coll'ossigeno; tuttavia si combinano tutti perfettamente con esso, ma in proporzioni differenti, e tutte queste combinazioni sono acide. L'idrogeno forma col solfo due combinazioni di cui l'una è acida. I metalli si combinano col solfo come coll'ossigeno, e spesso con produzione di calore e luce; le combinazioni sono ora basiche, ora acide, come quelle prodotte dall'ossigeno. Così, come vi sono *ossiacidi* e *ossibasi* vi sono *solfacidi*, detti da Berzelius *solfidi*, e *solfobasi*, ai quali egli conserva il nome di *solfuri*. Queste combinazioni si uniscono per formare i *solfosali*. Berzelius chiamò *anfigeni* i corpi di questa famiglia (da due vocaboli greci, il cui significato suona *generare i due*), e ciò per indicare che producono acidi e basi.

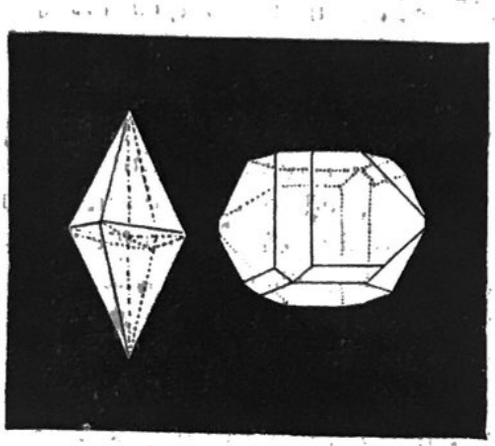


Fig. 85. — Cristalli di solfo.

Estrazione del solfo. — Il mercato europeo del solfo è in oggi alimentato quasi esclusivamente dalla Sicilia. Le duecento miniere dalle quali lo si estrae producono annualmente 250 000 tonnellate di solfo greggio; esse sono costituite da calcari o da gessi injettati di solfo in proporzioni più o meno grandi. Vi si discende per gallerie fortemente inclinate, e il trasporto dei massi di solfo, staccati col piccone, vien fatto a dorso di ragazzo. Il trattamento del minerale è quindi praticato in modo grossolano e senza badare alle perdite di solfo che cagiona, poichè è una semplice fusione operata, per così dire, all'aria aperta; nè si pensa guari a migliorarla perchè il paese manca di combustibile. Si procede così: sopra un piano inclinato in muratura (fig. 83 a pag. 185) si dispone, sotto forma di cono leggermente appiattito, una quantità di minerale variabile tra i 250 e i 600 metri cubi, che viene chiusa tra muri di calcare compatti, alti metri 1,50. Coi frammenti più grossi si forma, sul suolo del *calcherone* (1), una vôlta o canale, che mette capo ad

(1) Forse la parola *calcherone* deve la sua origine al materiale calcare che circonda il solfo, ed a così pensare siamo indotti dal fatto che in provincia di Brescia chiamansi *calchere* le fornaci da calce.

Nota del Trad.

un buco di scolo aperto nella parte più bassa, dove si trova una casetta in cui si raccoglie il prodotto della fusione. Di mano in mano che si alza il mucchio, si impiega minerale sempre più minuto, e si copre il tutto di polveri dette *sterri* che non si pigiano. Si accende il *calcherone* contempora-

Fig. 86. — Apparecchio usato negli ospitali per la cura della scabbia mediante il solfo.

neamente in varii punti; il fuoco si propaga internamente: una parte del solfo si fonde e cola al basso, mentre il rimanente spande nell'aria masse di *acido solforoso*, con danno immenso dell'agricoltura e della salute degli operai. Il solfo liquefatto cola nella casetta per una quarantina di giorni, con intermittenze; gli operai lo ricevono in forme di legno, nelle quali si solidi-

fica. I pani ottenuti pesano dai 55 ai 60 chilogrammi. Occorrono circa tre mesi per finire un *calcherone*, cominciando dalla messa in forma fino allo sgombro dei residui. La quantità di solfo raccolto varia naturalmente colla quantità del minerale; generalmente si ottiene dal 12 al 15 per 100 dai minerali che contengono il 40 per 100. Il rendimento dei più ricchi si eleva a 18 e 22 per 100.

Il prodotto delle solfare arriva a Marsiglia, all' Havre, a Rouen, a Dunkerque in pani che hanno la forma di piramidi tronche e pesano da 30 a 60 chilogrammi. Devesi pur notare che, durante il trasporto, questi pani si spezzano e si riducono in polvere ed in frammenti irregolari di varia grossezza. Questo solfo, il cui colore è giallastro, verdastro, bruniccio o grigio, dicesi *solfo greggio* in generale, dandosi in particolare il nome di *solfo vivo* al solfo grigio. In questo stato d'impurità, il solfo ha bisogno d'esser purificato, o, come dicesi comunemente, *raffinato*. L'industria del raffinamento si pratica in parecchie città francesi. L'operazione si eseguisce dappertutto per mezzo d'una distillazione nell'apparecchio imaginato da Michel nel 1815 e nel modo che abbiamo già descritto nelle *Nozioni preliminari della Fisica*.

Usi del solfo. — Solforazione delle vigne. — Pochi metalloidi hanno applicazioni così numerose come il solfo. Infatti, lo s'impiega per la fabbricazione degli acidi, della polvere da guerra, dei solfanelli e dei fiammiferi chimici, per la saldatura del ferro nella pietra, per la distruzione delle produzioni crittogamiche nelle botti in disuso da qualche tempo, per la conservazione dei grani, la guarigione della scabbia (fig. 86 a pag. 193), l' imbiancamento delle tele e dei fiori, e contro il fuoco nei camini. Se ne compone altresì un mastice vantaggiosissimo per chiudere le soluzioni di continuità nei tubi di ghisa. Questo mastice che seccando si gonfia e diventa resistentissimo si compone di 18 a 20 parti per 100 di solfo, cui si aggiunge acqua bastante per formare una pasta molle di 78 a 80 per 100 di limatura di ferro e di 2 a 3 per 100 di sale ammoniaco, che ajuta la combinazione del solfo col ferro. Questa pasta è introdotta con forza nella giuntura, dove si gonfia e secca in meno di mezz'ora.

Una delle più belle applicazioni del *fiore di solfo* è quella che fu fatta alla preservazione delle vigne. Circa una quarantina di anni fa, racconta Lagarrigue, una malattia straordinaria si sparse nei vigneti delle varie parti del mondo. Il flagello cominciò ad infierire in una contrada dove la vite ha poco vigore, forse a cagione di questa debolezza di vegetazione e sotto l'influenza d'una temperatura umida. Fu nelle serre del conte di Margate in Inghilterra. Un giardiniere, per nome *Tuker*, fu il primo ad osservarla, e da lui venne alla malattia il nome di *Oidium Tukeri*. Una muffa, una specie di fungo, ne è la causa. Dall' Inghilterra, questa vegetazione parassita passò in Francia nel 1846, e attaccò dapprima i vigneti di mediocre riputazione; invase a Suresnes le proprietà del signor Rothschild, e di là tutto il continente, cagionandovi guasti spaventevoli. Montagne, che aveva studiato la malattia delle patate, portò le sue investigazioni su questo nuovo flagello. I disastri furono dapprima così grandi, che vennero giudicati irreparabili, e furono attribuiti ad una degenerazione della vite, come si era fatto per le patate; ma codesta ipotesi non sembra ammissibile, se si considera il modo col quale il flagello

si propagò da filare a filare. Le società d'agricoltura e d'orticoltura si pronunciarono per le prime contro questa supposizione, e in appoggio delle loro osservazioni, citeremo parecchi esempii di viti, di cui una metà era colpita dalla malattia e l'altra metà rimaneva intatta; talvolta perfino quest'altra metà provava l'anno dopo gli attacchi del flagello, mentre la parte prima malata sembrava sana. Questo dipendeva semplicemente dal modo, ancora ignoto, con cui si propagavano i vegetali crittogamici. Queste piante agiscono posandosi sull'involucro degli acini di cui arrestano lo sviluppo, mentre la parte interna dell'acino continuando a crescere, finisce per rompere il suo involucro, indi marcisce.

Un inglese, Kill, ha pel primo imaginato d'impiegare contro l'*oidio*, il *solfo* ed i *solfuri*, ma senza indicare un metodo ben determinato. È sopratutto nel nord della Francia che si preoccuparono della questione, ed i nomi di Rose-Charmeux, Forey e Gontier si sono attaccati a questa grande scoperta. Nel Mezzodì, Marès, ingegnere allievo della Scuola centrale, popolarizzò pure, dopo molte contrarietà, i sistemi di solforazione. Il suo metodo semplicissimo, consiste nello spandere con un soffietto ordinario munito d'un pomo da inaffiatojo, il *fiore di solfo* sulla vite, in tre diverse epoche dell'anno: 1.° all'apparire delle gemme; 2.° durante la fioritura; 3.° quando gli acini cominciano a formarsi.

Cosa importante a considerarsi, la spesa è sì minima a paragone del guadagno che ne risulta, da non potersi comprendere come mai i viticoltori abbiano esitato sì lungo tempo ad applicare la solforatura. Infatti, con 60 franchi, prezzo medio del solfo e della mano d'opera necessaria alle operazioni; si può preservare un ettaro di vigneto, vale a dire da 10 a 12 botti di vino. Il *solfo*, lungi dal diminuire la forza produttiva della vite, sembra anzi attivarla, e la sua azione singolare, a quanto dicesi, si fa anche sentire a distanza. Laonde si può preservare tutta una serra, spandendo fiore di solfo sopra un tubo calorifero a 60 o 70 gradi di temperatura.

Composti ossigenati del solfo. — Il solfo forma coll'ossigeno parecchi acidi, nei quali si verifica la legge delle *proporzioni multiple*. Tutte queste combinazioni derivano da una di esse: l'*acido solforoso*.

Berzelius credette di dover separare questa serie in due gruppi: ma le sue denominazioni non sono ammesse da tutti i chimici francesi. La prima serie comprende gli acidi anticamente conosciuti; la seconda ha ricevuto da Berzelius il nome di *serie tionica*, da una parola greca che significa *solfo*, per distinguerla dall'altra serie, il cui nome è tolto dalla parola latina che ha lo stesso significato:

Acido iposolforoso	S^2O^2,HO	Acido ditionico (iposolforico)	S^2O^5
» idrosolforoso	$S^2O^2,2HO$	» tritionico	S^3O^5
» solforoso	S^2O^4	» tetrationico	S^4O^5
» solforico	S^2O^6	» pentationico	S^5O^5
» persolforico	S^2O^7		

Noi studieremo dapprima l'*acido solforoso* e l'*acido solforico*, che sono i due più importanti. Notiamo che la formula di questi acidi è spesso *acido solforoso* SO^2 e *acido solforico* SO^3; ma che essendo *bibasici* bisogna farli S^2O^4 e S^2O^6.

Acido solforoso ($SO^2 = 32$; *in volume* $= 2$; $S^2O^4 = 64$; *in volume* $= 4$; *densità* $= 2{,}234$). — Uno dei primi acidi conosciuti è certamente l'*acido solforoso*, poichè si forma in abbondanza quando si brucia il solfo in contatto dell'aria. Nondimeno non fu che verso il principio del XVII secolo che esso fu considerato come un corpo particolare da Andrea Libavius, medico chimico di Halle, in Sassonia, il quale lo descrisse sotto il nome di *spirito acido di solfo*. Priestley lo ottenne pel primo allo stato di purezza nel 1774. La sua vera composizione fu indicata da Lavoisier. Esiste in grandissima quantità allo stato naturale in vicinanza dei vulcani, sopratutto durante e dopo le eruzioni; dalle *solfatare* se ne sprigiona continuamente. È questo gas che rende tanto pericoloso l'avvicinarsi a quei luoghi; gli si attribuisce la morte di Plinio il Vecchio, che perì per aver voluto esaminare troppo da vicino la famosa eruzione del Vesuvio dell'anno 79 della nostra èra, eruzione che seppelli Pompei, Ercolano e Stabia sotto un diluvio di ceneri.

L'*acido solforoso* è un gas incoloro, d'un odore vivo che provoca la tosse; spegne subitamente i corpi in combustione; inoltre, un corpo spento in questo gas non può riaccendersi se lo si immerge subito nell'ossigeno. Da questo fatto deriva il mezzo troppo trascurato di spegnere i fuochi nei camini col solfo. Basta gettare il solfo in polvere sul focolare; si forma tosto del gas *acido solforoso* che, elevandosi nel camino, spegne la fuliggine ardente e la raffredda o la modifica abbastanza perchè non possa riaccendersi.

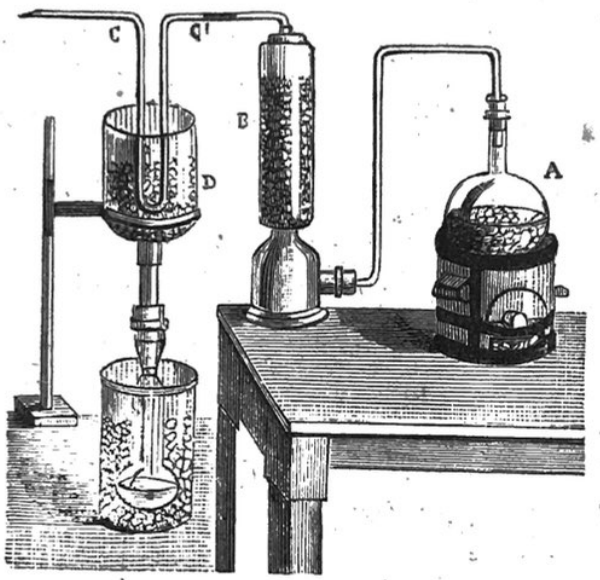


Fig. 87. — LIQUEFAZIONE DELL'ACIDO SOLFOROSO.

Il gas *acido solforoso* si liquefa a $+15°$ sotto la pressione di circa due atmosfere, e alla temperatura di $-10°$ sotto la pressione ordinaria. A tale effetto il gas, generato in un pallone *A* (fig. 87) è diretto in un apparecchio disseccatore *B*, contenente frammenti di *cloruro di calcio*. Il gas, spogliato con tal mezzo di tutto il vapor acqueo, penetra in un tubo ricurvo *C*, immerso in un miscuglio refrigerante di sal marino e di ghiaccio pesto *D*. Se si vuol prepararne una certa quantità e conservarla, il tubo condensatore deve avere nella parte inferiore della sua curvatura un orifizio che si fa comunicare con un pallone a lungo collo strozzato *E*, immerso a sua volta in un miscuglio refrigerante. L'acido solforoso si liquefa a misura che arriva nel tubo freddo *C*, e si raduna nel pallone. Quando questo è pieno a sufficenza, si dirige il dardo d'una fiamma nella parte strozzata e si stacca il pallone che si trova così ermeticamente chiuso.

L'acido solforoso può essere ugualmente solidificato dall'azione refrigerante d'un miscuglio di *etere* e di *acido carbonico fiocoso*. Liquefatto è incoloro e mobilissimo. Entra in ebollizione a $-10°$. Evaporando, produce un freddo così intenso, da congelare il mercurio. Infatti, esso fa discendere la temperatura a $-60°$ circa.

Per produrre questa esperienza si mette l'acido liquido in un largo tubo di vetro (fig. 88) fissato con un turacciolo in una grande bottiglia bene asciutta. Il turacciolo porta tre tubetti. Quello del mezzo, chiuso in basso, è di vetro sottile e scende sino nell'acido liquido: è in questo tubo che si farà arrivare il gas da liquefarsi. Il secondo tubo, aperto alle due estremità, pesca come il primo sino in fondo all'acido solforoso liquido, ed è in comunicazione con un buon mantice. Il terzo tubo, munito di un cannello di cauciù, trascina all'esterno l'aria e l'acido solforoso vaporizzato. Quando si mette del mercurio nel tubo di mezzo, non si tarda a vederlo solidificarsi; questo metallo può allora essere colpito con un martelletto di legno e battuto al pari del piombo.

Abbiamo citato nella *Fisica* una esperienza dovuta all'impiego dell'acido solforoso e notevole per la sua stranezza.

L'*acido solforoso* forma coll'acqua tre *idrati*. Il primo, $SO^2 + HO$, si ottiene raffreddando a 0° una soluzione satura; il secondo $SO^2 + 9HO$ si ottiene facendo passare una corrente di acido solforoso in una soluzione satura e mantenuta a $-6°$; il terzo, $SO^2 + 14HO$, facendo giungere una corrente di acido solforoso umido in un tubo circondato da un miscuglio frigorifero.

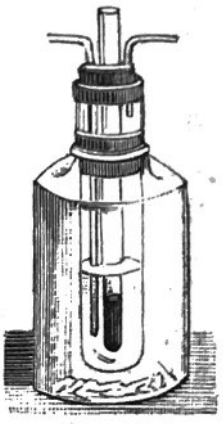


Fig. 88. SOLIDIFICAZIONE DEL MERCURIO.

In presenza dell'acqua, l'acido solforoso s'impadronisce dell'ossigeno alla temperatura ordinaria; laonde la soluzione di acido solforoso deve essere fatta in acqua privata d'aria coll'ebullizione; si deve, inoltre, conservarla in bottiglie piene e ben tappate. Se l'acqua è aerata, o se vi è aria a contatto colla soluzione, si forma dell'*acido solforico*. Quest'azione dell'acido solforoso sull'ossigeno in presenza dell'acqua costituisce la proprietà più importante di questo corpo; su di essa sono basate le sue principali applicazioni. L'acido solforoso non soltanto può impadronirsi dell'ossigeno libero, ma anche toglierlo ai composti ossigenati che non hanno una gran stabilità, quali l'*acido azotico* per esempio. Se si versano alcune gocce di acido azotico concentrato in un grande provino pieno d'acido solforoso, questo gas si cangia in acido solforico, e si vedono apparire i vapori rutilanti d'acido ipoazotico e i cristalli delle camere di piombo.

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4 \text{ e } 2SO^2 + 2AzO^4 = AzO^3 + S^2AzO^9$$

Grazie alle sue proprietà riduttrici, l'acido solforoso altera molte materie coloranti, impadronendosi del loro ossigeno; lo si usufruisce per togliere dalla biancheria le macchie di vino e di frutti rossi; a tale intento si accende un po' di solfo sotto un cartoccio di carta facente l'ufficio di camino, e lo si colloca sotto la macchia rossa bagnata con acqua; l'acido solforoso si scioglie e reagisce a poco a poco; basta quindi lavare per togliere i prodotti formati. L'industria lo impiega nell'imbiancatura d'un certo numero di tessuti, ed ecco con quali mezzi:

S'imbiancano coll'acido solforoso la seta, la lana, le fibre animali, la paglia, non mai il cotone, il lino, la canapa e le altre fibre vegetali. Esso li

altererebbe, ciò che non ha luogo col cloro ed i cloruri scoloranti, che agiscono molto meglio ed anzi sono esclusivamente impiegati per le fibre vegetali.

L'acido solforoso gasoso o i bisolfiti sono impiegati per l'imbianchimento; l'acido solforoso disciolto lo può essere, ma è meno buono dei due primi. Per imbianchire coll'acido solforoso gasoso, si sciorinano bene su delle pertiche le matasse o i tessuti di lana o di seta in una stanza detta *solforatojo*. Le matasse e i tessuti sono umidi, uscendo dalle asciugatrici. È opportuno coprire le matasse o i tessuti con una fodera di mollettone grossolano che si lava di quando in quando. Le matasse e le stoffe penzolano liberamente. Quando il solforatojo è allestito, si accende in un canto il solfo contenuto in una marmitta o terrina; poi si chiude la stanza. Fin che vi è ossigeno in quantità conveniente nell'aria, il solfo brucia e l'acido solforoso svolgendosi va a condensarsi nelle fibre umide. *Al momento della condensazione* si può considerarlo allo stato nascente. Crace-Calvert di Manchester, dopo molti altri, come Raoul Pictet aveva preconizzato l'acido solforoso disciolto per imbiancare le lane. La fabbrica da lui impiantata per produrre in grande l'acido solforoso disciolto non ebbe durata.

Secondo l'intensità dei bianchi che si vogliono ottenere, si mantengono le fibre dodici, ventiquattro ore o più nel solforatojo. La copertura di mollettone serve a impedire alle goccioline d'acido solforico formatesi sul soffitto, di cadere sulle matasse e sui tessuti e di bruciarli nel posto in cui cadono.

Quando la solforazione è terminata, s'invia con un giuoco di valvole l'aria della stanza nel camino dell'officina, e le matasse e i tessuti sono sottomessi alla *desolforazione*, che si pratica col dar loro una leggera avvivatura con acido cloridrico a tiepido; l'imbiancatura si compie, e, se vi sono macchie gialle provenienti dalla condensazione del solfo, dispajono. Talvolta trattandosi di grandi imbiancature si danno due solforazioni. Si possono bagnare le fibre con una soluzione di carbonato di soda. Questo processo è principalmente impiegato per imbiancare la paglia. Il bisolfito di soda (venduto sotto il nome di *leucogeno*) è impiegato in grande pei prodotti in borra. Per quest'uso si fanno macerare le lane in borra per alcune ore nel bisolfito di soda diluito, indi si stringono e si passano in un avvivamento tiepido di acido cloridrico. Al momento dell'azione dell'acido cloridrico sul bisolfito si produce l'acido solforoso nascente che imbianca istantaneamente le lane. Ora, è tanto vero che è soltanto l'acido solforoso nascente che possiede la facoltà di imbiancare, che i bagni carichi di acido solforoso devono essere gettati essendo privi affatto di azione.

L'*acido solforoso* si ottiene nei laboratori disossidando parzialmente l'acido solforico concentrato coll'ajuto di un metallo. In un pallone di vetro si mettono, per esempio, 50 grammi di mercurio con 200 grammi di *acido solforico*. Il mercurio s'impadronisce di un terzo di ossigeno e si formano acido solforoso ed *ossido di mercurio;* quest'ossido basico si unisce all'acido indecomposto e forma un *solfato d'ossido di mercurio:*

$$Hg + 2SO^3,HO = SO^2 + HgO,SO^3 + 2HO.$$

Si può sostituire il rame al mercurio. Quando si vuole l'acido solforoso in soluzione, si sostituisce con economia al metallo il carbone, il quale reagendo sull'acido solforico, dà *acido solforoso* e *acido carbonico:*

$$C + 2SO^3,HO = CO^2 + 2SO^2 + 2HO.$$

Per eseguire questo esperimento si fa uso dell'apparecchio di Woulf.

Accendendo il solfo in contatto dell'aria, si ottiene pure dell'acido solforoso, ed è così che l'industria opera ogni qual volta la presenza dell'azoto e dell'ossigeno non può nuocere all'azione che si attende dall' acido solforoso. L'arrostimento delle *piriti* nell'aria ad una temperatura elevata è egualmente impiegato in grande per questa produzione:

$$2FeS^2 + 11O = Fe^2O^3 + 4SO^2.$$

Acido iposolforoso (S^2O^2,HO). — Questo liquido siropposo, incoloro, inodoro, è tanto instabile che si decompone quasi immediatamente in acido solforoso e solfo. Non lo si conosce che allo stato di combinazione salina. Si produce: 1.° ogni qual volta si fa agire l'acido solforoso, in soluzione nell'acqua, sui metalli che lo decompongono sotto l'influenza degli acidi, quali il ferro, lo zinco, ecc. In questa reazione si produce sempre un miscuglio di *solfito* e di *iposolfito:*

$$2Zn + 3SO^2 = ZnO,SO^2 + ZnO,S^2O^2;$$

2.° quando si fa digerire in un vaso chiuso la soluzione d'un solfito, come il solfito di soda, con fiore di solfo lavato; 3.° esponendo all'aria la soluzione d'un solfuro alcalino almeno *bisolforato*, fino a che la soluzione sia incolora; non si forma che l'*iposolfito*, se è soltanto *bisolfuro;* e se è tri o quadrisolfurato, il solfo eccedente si deposita.

Tutti gli iposolfiti solubili disciolgono i cloruri, i bromuri ed i joduri d'argento. La fotografia si giova di questa proprietà; la carta o la lastra fotografica impregnata di un composto d'argento è immersa in una soluzione di iposolfito di soda.

Essa utilizza ugualmente un iposolfito doppio d'oro e di soda ottenuto recentemente:

$$AuO,S^2O^2 + 3NaO,S^2O^2 + 4HO.$$

Acido solforico. — Quest'acido era sconosciuto agli antichi, ed è senza dubbio a questa circostanza, dice G. Girardin, che bisogna attribuire i pochi progressi che fecero nelle arti industriali. È alquanto difficile fissare l'epoca precisa in cui quest'agente così prezioso è stato scoperto. Nelle opere di Abu-Bekr ne vien fatta menzione per la prima volta, ma in termini oscuri ed ambigui. Nel XIII secolo, Alberto Magno lo designò sotto il nome di *solfo dei filosofi* e *spirito di vetriolo romano.* A metà del XV secolo, Basilio Valentino espose perfettamente la sua preparazione; ma fu Gherardo Domœus che descrisse per il primo, nel 1430, i suoi caratteri distintivi.

Esso presenta un immenso interesse per lo scienziato come per l'industriale. La sua energia, molto più potente di quella degli altri composti dello stesso genere, e sopratutto il suo basso prezzo, lo hanno reso l'agente più utile e più frequentemente impiegato nella maggior parte delle arti. La fabbricazione degli altri acidi, della soda artificiale, dell'allume, del cloro, del fosforo, delle acque minerali gasose, delle candele steariche; l'affinamento dell'argento, il sruginamento del ferro e d'altri metalli; la saccarificazione della fecola; la soluzione dell'indaco, la depurazione degli olii da ardere, la preparazione della *garancina*, lo sgrossamento delle pelli che si devono sottomettere alla concia, l'imbiancatura delle tele, in una parola quasi tutte le operazioni delle manifatture e dei laboratori reclamano il suo concorso.

Lo si conosce sotto due stati: 1.° *anidro* e solido; 2.° *idrato* e liquido; ma liquido, forma parecchi *idrati* in proporzioni definite, e caratterizzate da proprietà particolari.

Acido solforico anidro ($SO^3 = 40$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 1{,}97$). — L'*acido solforico anidro* è un corpo solido, bianco, cristallizzato in lunghi aghi setosi e brillanti come l'amianto, che si possono comprimere fra le dita senza scottarsi, purchè siano bene asciutte. Recentemente preparato, quest'acido fonde a 18° e volatilizza verso 35°. Col tempo subisce una modificazione molecolare e non fonde che a 100°. È senza azione sulla carta di tornasole ben secca. Non bisogna concludere tuttavia che non sia un acido, poichè le reazioni, come si sa, non si possono produrre che in presenza dell'acqua. Il solfo si scioglie nell'acido solforico anidro e produce alcune soluzioni il cui colore varia secondo le proporzioni di solfo aggiunto. Così 1 di solfo e 5 di acido danno un liquido bruno trasparente; 1 di solfo e 10 di acido, un liquido d'un bell'azzurro suscettibile di comunicare la sua tinta a una quantità di acido di Nordhausen. Queste combinazioni del resto sono poco stabili. L'acido anidro ha tanta affinità per l'acqua e tanto è il calore che si produce, che gettandovelo si sente lo stesso rumore come se vi s'immergesse un ferro rovente, e se si versa dell'acido in una piccolissima quantità d'acqua, vi può essere svolgimento di luce. I vapori ch'esso forma in contatto dell'aria sono dovuti a questa affinità. In contatto coi corpi organici li annerisce immediatamente.

Lo si prepara facendo passare, in un tubo di porcellana o di vetro contenente una spugna di platino e scaldato a 300°, un miscuglio di gas solforoso, di ossigeno e di aria perfettamente secca. Vi si adatta un recipiente raffreddato per mezzo del ghiaccio: i vapori vanno a condensarsi nel tubo raffreddato; per conservare l'acido così prodotto bisogna chiudere alla lampada le due estremità del tubo dove lo si è raccolto. Ma questo processo essendo lunghissimo, lo si prepara ordinariamente distillando a dolce calore l'*acido di Nordhausen* in una storta di vetro, cui si adatta un recipiente di vetro, affilato ad un capo, ben asciutto e circondato di ghiaccio.

Acido di Nordhausen ($SO^3 + SO^3,HO$). — Quest'acido, chiamato anche *acido di Sassonia*, *acido fumante*, *acido glaciale*, è un liquido bruno, d'aspetto oleaginoso, spande nell'aria un fumo abbondante, e non è altro che una soluzione di *acido solforico anidro*, SO^3 nell'*acido solforico normale* SO^3,HO. La fabbricazione era altra volta localizzata a Nordhausen *(Sassonia)*,

e di là viene il suo nome. Per ottenerlo si abbandona lungamente il solfuro di ferro naturale (pirite) all'azione combinata dell'aria e dell'umidità. Assorbendo l'ossigeno, il solfuro si cambia in *solfato di protossido di ferro*. Questo sale è assoggettato ad un arrostimento che gli fa perdere la maggior

Fig. 89. — L'AZIONE DELL'ACIDO SOLFIDRICO È ISTANTANEA; GLI OPERAI SMARRISCONO I SENSI.

parte della sua acqua di cristallizzazione e lo trasforma in *solfato di sesquiossido*. Quest'ultimo prodotto, assoggettato alla distillazione, lascia per residuo dell'ossido rosso di ferro o sesquiossido, e sprigiona un miscuglio di vapori di *acido solforico anidro* e di *acido monoidrato*. La distillazione si opera in cilindri di terra posti, in numero di 200 e più, gli uni accanto agli altri oriz-

zontalmente, in uno stesso fornello (fig. 90). Ogni cilindro comunica con un recipiente di gres disposto obliquamente fuori del forno. Ivi si condensa il miscuglio d'acido anidro e di acido idrato svolto dall'azione del calore. L'uso principale dell'*acido di Nordhausen* consiste nella soluzione dell'indaco; esso ne discioglie più dell'*acido normale*, inoltre non contenendo mai composti ossigenati d'azoto, ha il vantaggio di non alterare il colore, ciò che fa spesso l'acido ordinario, perciò è molto usato malgrado il suo prezzo sei volte maggiore. Cristallizza alla temperatura ordinaria; i suoi cristalli, la cui ordinaria formola è

$$2SO^3,HO = SO^3 + SO^3,HO,$$

non fondono poi che a 35°, quando sono stati separati dal resto del liquido.

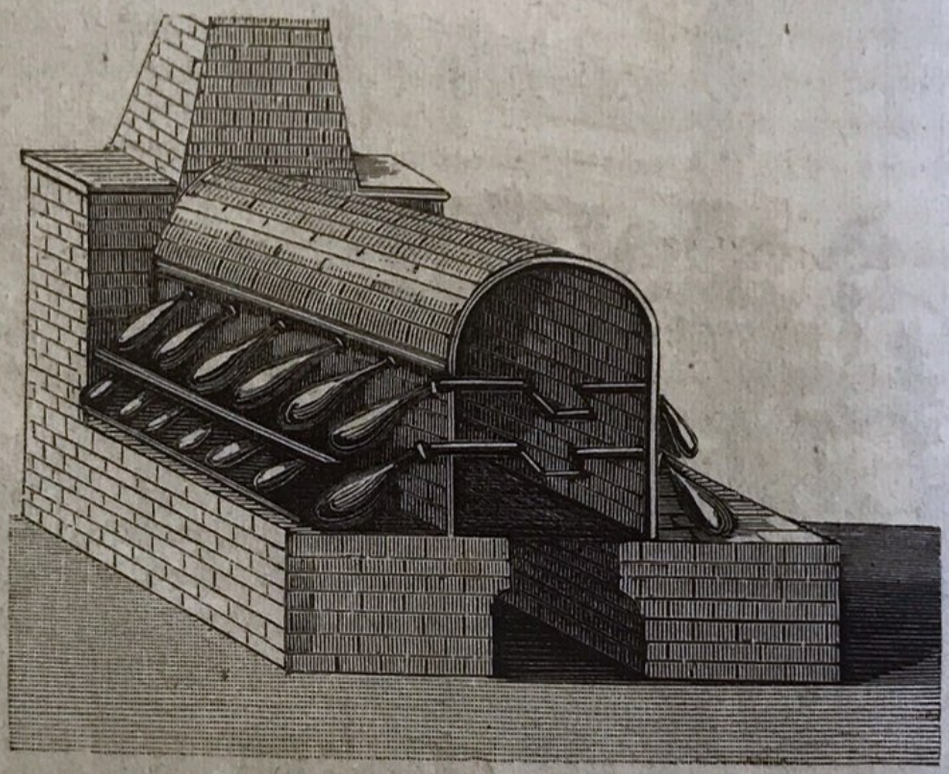


Fig. 90. — Fabbricazione dell'acido di Nordhausen.

Il sesquiossido di ferro che resta nelle storte di distillazione, è conosciuto sotto il nome di *colcotar* o *rosso d'Inghilterra*, e serve a pulire le lastre di vetro.

Acido solforico normale (SO^3,HO o $S^2O^6,2HO$; *densità a* 15° = *1,842*). — Quest'acido è un liquido incoloro ed inodoro, di consistenza oleaginosa, si che fu chiamato *olio di vetriolo*, perchè lo si estraeva dal *vetriolo verde* (*solfato di ferro*). Arrossa fortemente la tintura di tornasole; entra in ebullizione a + 325°, producendo densi vapori bianchi e pesanti, che provocano fortemente la tosse.

A — 34° si solidifica; ha una tale affinità per l'acqua, da esser spesso adoperato per disseccare i gas e per fare le operazioni nel vuoto secco; se le bottiglie in cui lo si conserva, e che devono esser chiuse con tappo smerigliato, attesochè il sughero sarebbe tosto bruciato, non sono chiuse ermeticamente,

l'acido assorbe in breve l'acqua igrometrica e passa ben presto allo stato di biidrato, $SO^3,2HO$, che cristallizza a $+4^\circ$ in grossi prismi romboidali senza che ce ne accorgiamo; le damigiane si spezzano perchè esso aumenta di volume solidificandosi e, se non lo si tien d'occhio, l'acido, coll'aumentare della temperatura, si liquefa e trabocca, e può essere cagione di accidenti gravi o almeno di perdite notevoli. La maggior parte dei metalloidi lo decompongono, come pure molti metalli, impadronendosi del suo ossigeno; ma non bisogna, perchè l'azione abbia luogo, che l'acido sia allungato con acqua, non agendo allora che sui metalli che scompongono l'acqua in sua presenza. Quando si mescolano acqua e acido solforico ha luogo un inalzamento di temperatura che può superare i 100°. Bisogna quindi versare lentamente l'acido nell'acqua sempre agitando per evitare ogni projezione. Versando l'acqua nell'acido concentrato si determinerebbero vere esplosioni. Nella combinazione dell'acido coll'acqua, vi ha sempre *contrazione:* il volume dell'acido diluito è minore della somma dei volumi occupati dai due liquidi prima del miscuglio. Il massimo di contrazione corrisponde alla combinazione dell'equivalente di acido monoidrato con due equivalenti d'acqua: è per questa ragione che si considera $SO^3,3HO$ come un idrato definito e non come un semplice miscuglio.

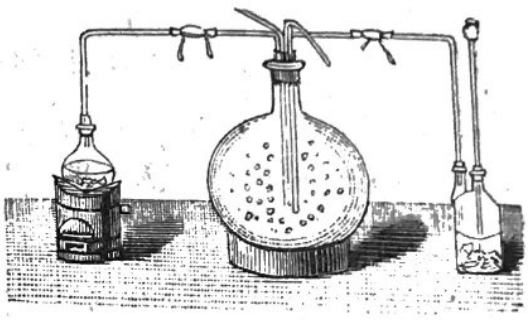


Fig. 91. — Teoria della preparazione dell' acido solforico.

Preparazione dell'acido solforico normale. — La preparazione dell'acido solforico riposa sulla ossidazione dell' acido solforoso per mezzo dei composti ossigenati dell'azoto e sulle reazioni che si producono tra i composti, l'aria e il vapor acqueo. L'acido solforoso, ossidato dall'acido azotico concentrato, produce acido solforico ed acido ipoazotico:

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acido ipoazotico formato si converte, sotto l'influenza dell'acqua, in acido azotico ed in acido azotoso:

$$2AzO^4 + 2HO = AzO^3,HO + AzO^5,HO.$$

L'acido azotoso ossida l'acido solforoso e produce acido solforico e biossido d'azoto:

$$AzO^3,HO + SO^2 = SO^3,HO + AzO^2.$$

Finalmente il biossido d'azoto impadronendosi dell'ossigeno dell'aria si trasforma in acido ipoazotico: $AzO^2 + 2O = AzO^4$. Siccome poi l'acido ipoazotico formato da quest'ultima reazione, in presenza dell'acqua si trasforma in acido azotoso e acido azotico, si producono le medesime reazioni.

Per mostrare che l'ossigeno fissato sull'acido solforoso può esser considerato come tolto all'aria, si fa il seguente esperimento. Si prende un gran pallone di vetro (fig. 91) in fondo al quale si mette un po' d'acqua, ed il

l'acido assorbe in breve l'acqua igrometrica e passa ben presto allo stato di biidrato, $SO^3,2HO$, che cristallizza a $+4°$ in grossi prismi romboidali senza che ce ne accorgiamo; le damigiane si spezzano perchè esso aumenta di volume solidificandosi e, se non lo si tien d'occhio, l'acido, coll'aumentare della temperatura, si liquefa e trabocca, e può essere cagione di accidenti gravi o almeno di perdite notevoli. La maggior parte dei metalloidi lo decompongono, come pure molti metalli, impadronendosi del suo ossigeno; ma non bisogna, perchè l'azione abbia luogo, che l'acido sia allungato con acqua, non agendo allora che sui metalli che scompongono l'acqua in sua presenza. Quando si mescolano acqua e acido solforico ha luogo un inalzamento di temperatura che può superare i 100°. Bisogna quindi versare lentamente l'acido nell'acqua sempre agitando per evitare ogni projezione. Versando l'acqua nell'acido concentrato si determinerebbero vere esplosioni. Nella combinazione dell'acido coll'acqua, vi ha sempre *contrazione:* il volume dell'acido diluito è minore della somma dei volumi occupati dai due liquidi prima del miscuglio. Il massimo di contrazione corrisponde alla combinazione dell'equivalente di acido monoidrato con due equivalenti d'acqua: è per questa ragione che si considera $SO^3,3HO$ come un idrato definito e non come un semplice miscuglio.

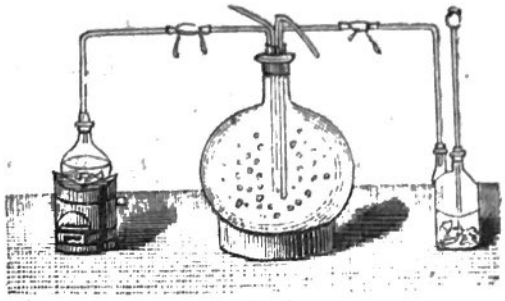


Fig. 91. — Teoria della preparazione dell' acido solforico.

Preparazione dell'acido solforico normale. — La preparazione dell'acido solforico riposa sulla ossidazione dell' acido solforoso per mezzo dei composti ossigenati dell'azoto e sulle reazioni che si producono tra i composti, l'aria e il vapor acqueo. L'acido solforoso, ossidato dall'acido azotico concentrato, produce acido solforico ed acido ipoazotico:

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acido ipoazotico formato si converte, sotto l'influenza dell'acqua, in acido azotico ed in acido azotoso:

$$2AzO^4 + 2HO = AzO^3,HO + AzO^5,HO.$$

L'acido azotoso ossida l'acido solforoso e produce acido solforico e biossido d'azoto:

$$AzO^3,HO + SO^2 = SO^3,HO + AzO^2.$$

Finalmente il biossido d'azoto impadronendosi dell'ossigeno dell'aria si trasforma in acido ipoazotico: $AzO^2 + 2O = AzO^4$. Siccome poi l'acido ipoazotico formato da quest'ultima reazione, in presenza dell'acqua si trasforma in acido azotoso e acido azotico, si producono le medesime reazioni.

Per mostrare che l'ossigeno fissato sull'acido solforoso può esser considerato come tolto all'aria, si fa il seguente esperimento. Si prende un gran pallone di vetro (fig. 91) in fondo al quale si mette un po' d'acqua, ed il

cui collo è chiuso da un tappo, traversato da quattro tubi. Uno di questi tubi conduce il *biossido d'azoto* proveniente da una bottiglia; il secondo porta l'*acido solforoso* prodotto in un pallone; un terzo serve a insufflare l'aria. Questi tre primi tubi scendono sin nel centro del pallone. Il quarto si arresta più in su, nella parte superiore del collo, ed è destinato a dar uscita al gas scacciato dall'insufflazione. Il biossido di azoto giungendo nel pallone vi produce vapori rutilanti che spariscono subito in contatto dell'acqua, previamente scaldata, e del gas acido solforoso. Quando i vapori rutilanti cessano di prodursi, si insuffla aria e le reazioni rincominciano tosto. La formazione dell'acido solforico si riconosce facilmente, versando nell'acqua del pallone un sale solubile di barite, che dà un precipitato bianco e insolubile di solfato di barite. Quando non si scalda l'acqua messa in fondo al pallone e che per mezzo d'una spugna bagnata si raffreddano le pareti durante le reazioni, una parte dell'*acido ipoazotico* invece di passare allo stato di *acido azotico* reagisce sull'*acido solforoso* e forma dei cristalli, S^2AzO^9, detti *cristalli delle camere di piombo*, che si depositano sulle pareti del pallone:

$$2SO^2 + 2AzO^4 = AzO^3 + S^2AzO^9.$$

Questi cristalli spariscono svolgendo vapori rutilanti appena che, inclinando il pallone, si mettono in contatto coll'acqua. La loro formazione avverte che la preparazione dell'acido solforico cammina male per mancanza d'acqua; essa deve evitarsi nell'operazione industriale, perchè implica la perdita di prodotti nitrosi.

La preparazione industriale dell'*acido solforico* si fa oggi in un apparecchio detto delle *camere di piombo*, ideato da Giovanni Holker (1), e reso manifatturiero da Holker, Chaptal e Darcet. Ecco la descrizione di questo apparecchio (fig. 92). *A* e *A'* sono due forni accoppiati nei quali si brucia il solfo sopra una larga lastra di ferro. Il calore prodotto da questa combustione è utilizzato per fornire il vapor acqueo necessario alla reazione nelle camere. A tal uopo una caldaja è collocata in ogni fornello, immediatamente sopra il piano dove arde il solfo. Un tubo *cd* conduce questo vapore nelle diverse camere. All'estremità di ognuno dei due forni, un grosso tubo di lamiera *B* porta i gas della combustione in un camino o condotto comune *B'*, la cui sezione di passaggio è uguale alla somma delle sezioni dei tubi *B*. Questo camino deve avere un'altezza almeno di 6 o 7 metri, affinchè i gas acquistino una forza

(1) Holker (Giovanni) dotto industriale inglese, naturalizzato francese (1718-1786). Era alla testa d'una filatura importante che abbandonò nel 1745 per raggiungere il principe Carlo Eduardo sbarcato in Scozia; si distinse alla battaglia di Culloden dove fu ferito e ricevette una spada d'onore, indi fu fatto prigioniero a Carlisle e condannato a morte. Potè fuggire e rifugiarsi in Francia, ove passò a servire nel reggimento irlandese O' Glevy, e meritò il brevetto di capitano e la croce di San Luigi. Lasciò il servizio per occuparsi d'industria, e fu nominato ispettore generale delle manifatture. Stabilì a Rouen, a Sens, a Montereau, a Montargis, a Lione, caldaje a caldo per l'apprettatura delle stoffe, filature di cotone, montò la tintura in blu a caldo, fondò fabbriche di più specie di cotone, particolarmente di velluto di cotone allora sconosciuto. Malgrado la sua condanna a morte, passò in Inghilterra travestito per attirare in Francia operai d'ogni genere. Nel 1766 fondò la prima fabbrica di acido solforico col sistema delle camere di piombo. Il suo nipote, morto a Parigi nel 1844, perfezionò l'industria dell'acido solforico, ed il suo metodo, impiegato nelle fabbriche da lui fondate in società con Darcet e Chaptal, alle Terne a Nanterre, è quello usato oggidì in tutti i grandi stabilimenti.

cui collo è chiuso da un tappo, traversato da quattro tubi. Uno di questi tubi conduce il *biossido d'azoto* proveniente da una bottiglia; il secondo porta l'*acido solforoso* prodotto in un pallone; un terzo serve a insufflare l'aria. Questi tre primi tubi scendono sin nel centro del pallone. Il quarto si arresta più in su, nella parte superiore del collo, ed è destinato a dar uscita al gas scacciato dall'insufflazione. Il biossido di azoto giungendo nel pallone vi produce vapori rutilanti che spariscono subito in contatto dell'acqua, previamente scaldata, e del gas acido solforoso. Quando i vapori rutilanti cessano di prodursi, si insuffla aria e le reazioni rincominciano tosto. La formazione dell'acido solforico si riconosce facilmente, versando nell'acqua del pallone un sale solubile di barite, che dà un precipitato bianco e insolubile di solfato di barite. Quando non si scalda l'acqua messa in fondo al pallone e che per mezzo d'una spugna bagnata si raffreddano le pareti durante le reazioni, una parte dell'*acido ipoazotico* invece di passare allo stato di *acido azotico* reagisce sull'*acido solforoso* e forma dei cristalli, S^2AzO^6, detti *cristalli delle camere di piombo*, che si depositano sulle pareti del pallone:

$$2SO^2 + 2AzO^4 = AzO^3 + S^2AzO^6.$$

Questi cristalli spariscono svolgendo vapori rutilanti appena che, inclinando il pallone, si mettono in contatto coll'acqua. La loro formazione avverte che la preparazione dell'acido solforico cammina male per mancanza d'acqua; essa deve evitarsi nell'operazione industriale, perchè implica la perdita di prodotti nitrosi.

La preparazione industriale dell'*acido solforico* si fa oggi in un apparecchio detto delle *camere di piombo*, ideato da Giovanni Holker (1), e reso manifatturiero da Holker, Chaptal e Darcet. Ecco la descrizione di questo apparecchio (fig. 92). *A* e *A'* sono due forni accoppiati nei quali si brucia il solfo sopra una larga lastra di ferro. Il calore prodotto da questa combustione è utilizzato per fornire il vapor acqueo necessario alla reazione nelle camere. A tal uopo una caldaja è collocata in ogni fornello, immediatamente sopra il piano dove arde il solfo. Un tubo *cd* conduce questo vapore nelle diverse camere. All'estremità di ognuno dei due forni, un grosso tubo di lamiera *B* porta i gas della combustione in un camino o condotto comune *B'*, la cui sezione di passaggio è uguale alla somma delle sezioni dei tubi *B*. Questo camino deve avere un'altezza almeno di 6 o 7 metri, affinchè i gas acquistino una forza

(1) Holker (Giovanni) dotto industriale inglese, naturalizzato francese (1718-1786). Era alla testa d'una filatura importante che abbandonò nel 1745 per raggiungere il principe Carlo Eduardo sbarcato in Scozia; si distinse alla battaglia di Culloden dove fu ferito e ricevette una spada d'onore, indi fu fatto prigioniero a Carlisle e condannato a morte. Potè fuggire e rifugiarsi in Francia, ove passò a servire nel reggimento irlandese O' Glevy, e meritò il brevetto di capitano e la croce di San Luigi. Lasciò il servizio per occuparsi d'industria, e fu nominato ispettore generale delle manifatture. Stabilì a Rouen, a Sens, a Montereau, a Montargis, a Lione, caldaje a caldo per l'apprettatura delle stoffe, filature di cotone, montò la tintura in blu a caldo, fondò fabbriche di più specie di cotone, particolarmente di velluto di cotone allora sconosciuto. Malgrado la sua condanna a morte, passò in Inghilterra travestito per attirare in Francia operai d'ogni genere. Nel 1766 fondò la prima fabbrica di acido solforico col sistema delle camere di piombo. Il suo nipote, morto a Parigi nel 1844, perfezionò l'industria dell'acido solforico, ed il suo metodo, impiegato nelle fabbriche da lui fondate in società con Darcet e Chaptal, alle Terne a Nanterre, è quello usato oggidì in tutti i grandi stabilimenti.

ascensionale abbastanza grande per traversare le diverse parti dell'apparecchio. Esso conduce il miscuglio di gas solforoso e di aria atmosferica in una prima cameretta di piombo *C*, detta *primo tamburo*, dove si trovano disposte varie tavolette di piombo inclinate. Si fa cadere sulla tavoletta inferiore una corrente continua ed opportunamente regolata di acido solforico concentrato, carico fortemente di prodotti nitrosi. Quest'acido è chiuso nel vaso *h*. Esso sgorga in filetti e cascatelle lungo le tavolette e si raccoglie sul fondo del tamburo. Una parte dei prodotti nitrosi reagisce sul gas solforoso e lo trasforma in solforico; il resto si svolge in mezzo al miscuglio gasoso di acido solforico e d'aria. Una injezione di vapore, lanciata da uno stretto orifizio, nella direzione dei gas che sfuggono dal camino ajuta il *tiraggio* dei forni e favorisce le reazioni indicate. Il miscuglio gasoso, spinto dai prodotti successivi della combustione del solfo, passa dal primo tamburo, per un tubo *a*, in

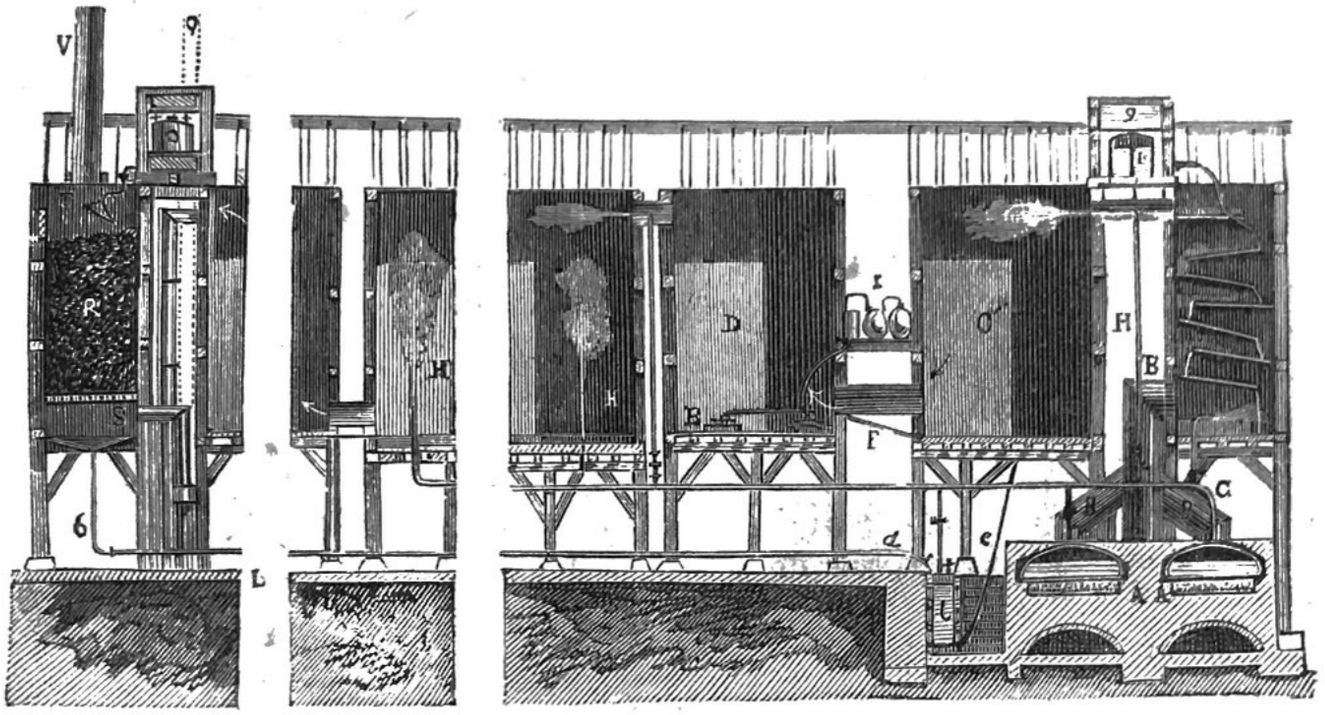


Fig. 92. — Camere di piombo.

una camera di piombo *C'*, detta *secondo tamburo* o *snitrificatore*, capace di 100 metri cubi. Alla origine stessa del tubo, si fa giungere nella camera, dal tubo *H*, un getto di vapore a pressione elevata. L'acido solforico prodotto cade sul pavimento della camera, ove giunge parimente per un tubo di piombo quello raccoltosi in fondo al primo tamburo. I gas si rendono quindi, per un tubo, in un terzo tamburo *D*, uguale in dimensione al secondo. Davanti all'orifizio del tubo son posti due arnesi di terra cotta, gres o porcellana *EE*, aventi la forma di fontana a più cascate, dalla cima dei quali si fa cadere un filo continuo ed opportunamente regolato di acido azotico. Quest'acido è chiuso in vasi di gres *I*, posti fuori della camera. L'acido azotico è decomposto; si forma l'acido solforico, e i gas nitrosi della reazione si mescolano col gas solforoso e l'aria atmosferica. L'acido solforico prodotto in questa camera è molto carico di composti nitrosi; cade sul pavimento, e di là, per un tubetto *F*, passa nel terzo tamburo, dove si trova in contatto con gas ricchi d'acido solforoso che gli tolgono i prodotti nitrosi. Il pavimento del terzo

tamburo è per ciò alquanto più elevato di quello del secondo. I gas, continuando il loro cammino, sono condotti per un altro tubo in una quarta camera, detta *grande camera*, che può avere circa 1000 metri cubi e dove principalmente ha luogo la reazione dei gas solforoso, nitroso e ossigeno, perchè questi gas vi restano a lungo. Alcuni getti di vapore *HH*, diretti su parecchi punti, agitano i gas e favoriscono le reazioni. In questa camera passa tutto l'acido solforico formatosi nelle altre; perciò il suo livello deve essere inferiore. Uscendo di là i gas non sono ancora abbandonati all'atmosfera. In questa camera la temperatura è molto elevata e una porzione abbastanza notevole di acido solforico vi è ancora allo stato di vapore. Inoltre, i gas contengono ancora alcuni prodotti nitrosi ch'è possibile toglier loro, adoperando in guisa da economizzare sul consumo dell'acido azotico. Si fanno dunque ancora passare i gas a traverso due tamburi *N*, detti *tamburi di coda*, capaci di 100 metri cubi, che servono come refrigeranti e in cui si dispongono alcune tavolette che interrompono la corrente gasosa facilitando così il deposito dei vapori. I gas passano in un terzo refrigerante *L*, raffreddato esteriormente dall'acqua; finalmente giungono in un *ultimo tamburo R*, detto *colonna di Gay-Lussac*, che ha per oggetto di assorbire i gas nitrosi, e, di là, si perdono nell'atmosfera uscendo dal tubo *V*. Il tamburo *R* è pieno di grossi frammenti di coke trattenuti da un diafragma *S*, e su di essi si fa cadere una corrente continua di acido solforico concentrato proveniente dal serbatojo *o*, e formante ciò che vien detto la *cascata di Clement*. Quest'acido a 62 o 64 gradi, lascia sfuggire l'azoto e l'ossigeno, ma assorbe benissimo i vapori nitrosi. I gas non assorbibili escono continuamente dal tubo *V* che sormonta il tamburo, e costituiscono un residuo gasiforme inutile al fabbricante, mentre l'acido solforico che filtra sul coke e scende nel serbatojo *i* porta con sè il gas ipoazotico che ha trattenuto nel passaggio. È questo acido solforico nitroso che si fa risalire nel vaso superiore *gh* per farlo cadere di là nel primo tamburo, ove si snitrifica. Una disposizione semplicissima permette d'inalzare facilmente quest'acido dal serbatojo *i* nel vaso *gh:* la sommità di questo comunica col basso del serbatojo *i* per mezzo del tubo *ef;* questa sommità del vaso porta un tubo a robinetto che si innesta sul tubo generale di vapore *cd*. Per far salire il liquido del serbatojo *i* nel vaso *gh*, basta aprire il robinetto; la pressione del vapore in caldaja si esercita allora sulla superficie del liquido e lo fa salire al livello *g*. Quando il vaso è pieno, si chiude il robinetto (G. Girardin).

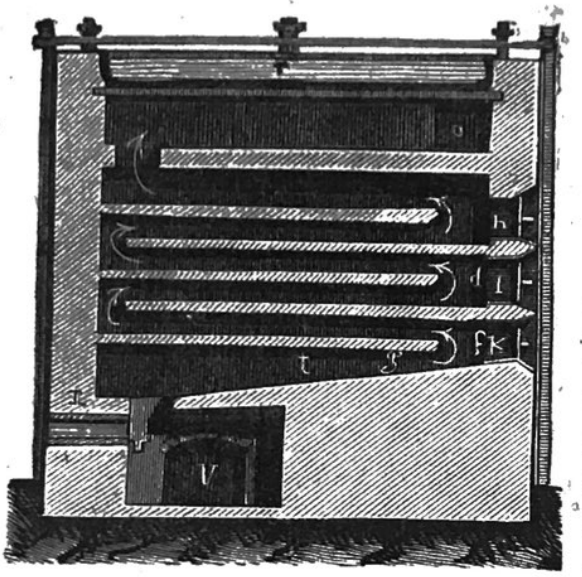


Fig. 93. — Forno da piriti.

Da alcuni anni in molti stabilimenti si sono sostituite al solfo le *piriti*, le quali, calcinate in presenza di un eccesso d'aria, danno l'acido solforoso ad un prezzo infimo. A tal fine, la pirite in polvere è disposta sulle tavolette *c, d, e, f, g* di un forno (fig. 93) e viene abbrustolata dall'aria che, pene-

trando per l'apertura *l*, circola successivamente in tutti i piani. Al momento di avviare il forno, lo si riscalda con fuoco di legna poste sul suolo *t*. Il calore svolto dalla combustione del solfo della pirite basta a mantenere la temperatura necessaria all'arrostimento. Ogni quattro ore, un operajo armato d'un rastrello, ricaccia nel cenerajo *V* la pirite che era stesa sul suolo *t*, poi fa discendere quella del piano *g* sul suolo, quella del piano *f* sul piano *g*, e così per gli altri piani; il piano superiore, diventato libero, riceve un nuovo strato di pirite cruda. Grazie a questa manipolazione, la dissolforazione della pirite può essere quasi completa, poichè la pirite parzialmente arrostita incontra gradatamente aria tanto più ricca di ossigeno quanto più essa pirite è dissolforata. L'acido solforoso che ne risulta passa, coll'azoto dell'aria e l'ossigeno non assorbito, nella camera *a*, dove deposita le polveri trascinate, e di là si dirige pel condotto *O*, sia verso le camere, sia verso l'apparecchio di concentrazione.

L'*acido solforico*, uscendo dalle *camere di piombo* non segna che da 50° a 52° Baumé. Per renderlo adatto a certe industrie fa mestieri di concentrarlo. Questa operazione si fa in due periodi. Prima lo si porta a 57° o 60° in bacini di piombo *A* poco profondi (fig. 94) disposti a scala sopra un fornello comune; ma non si può andar più oltre, perchè il piombo sarebbe attaccato dall'acido. Allora si ricomincia l'operazione in un lambicco di platino *B*. Questi lambicchi sono d'un prezzo eccessivamente elevato, poichè i più piccoli costano 20 000 lire, e altri di dimensioni maggiori fino a 70 e 80 000; questi ultimi possono concentrare 4000 chilogrammi in ventiquattr'ore. Un tubetto ricurvo serve ad introdurre l'acido; il capitello del lambicco porta lateralmente una allunga, che conduce i vapori distillati in un serpentino posto in un refrigerante che li condensa. Questo liquido condensato è acqua contenente una certa quantità di acido solforico, e ritorna nella camera di piombo. Un sifone di platino *C* penetra per una tubulatura in fondo al lambicco; alla sua parte superiore porta alcuni tubi a imbuto per avviarlo. Durante questa operazione il robinetto posto all'estremità inferiore del sifone è chiuso. Il sifone è immerso in un refrigerante *D*, che riceve una corrente costante d'acqua, affinchè riesca possibile di ricevere nelle damigiane l'acido completamente raffreddato.

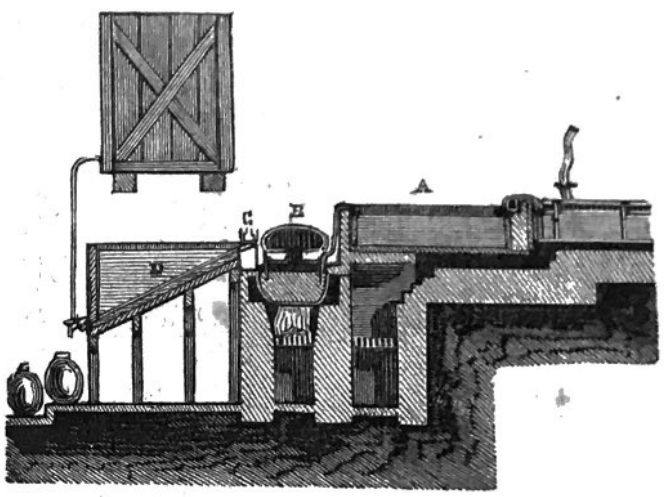


Fig. 94. — CONCENTRAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO.

Oggidì in molte officine si effettua la concentrazione nella *torre di Glover*, che serve in pari tempo a snitrificare l'acido solforico nitroso proveniente dalla *colonna di Gay-Lussac*. Quest'apparecchio si compone (fig. 95) di una colonna di mattoni refrattari, riposante sopra una larga base, e chiusa alle sue due estremità da un otturatore di terra refrattaria. Si riempie questa colonna di pietra pomice o di qualunque altro corpo inattaccabile; nella sua parte inferiore sono praticati alcuni orifizii che danno passaggio ad una cor-

rente d'aria scaldata energicamente in uno speciale fornello. L'acido cola continuamente da una apertura praticata nel centro dell'otturatore superiore, e spandendosi sulla pietra pomice si trova in contatto coll'aria calda. Di mano in mano che scende nella colonna, incontra strati sempre più caldi e si concentra quindi in una maniera continua, finchè, giunto alla base, segna da 60° a 62° Baumé.

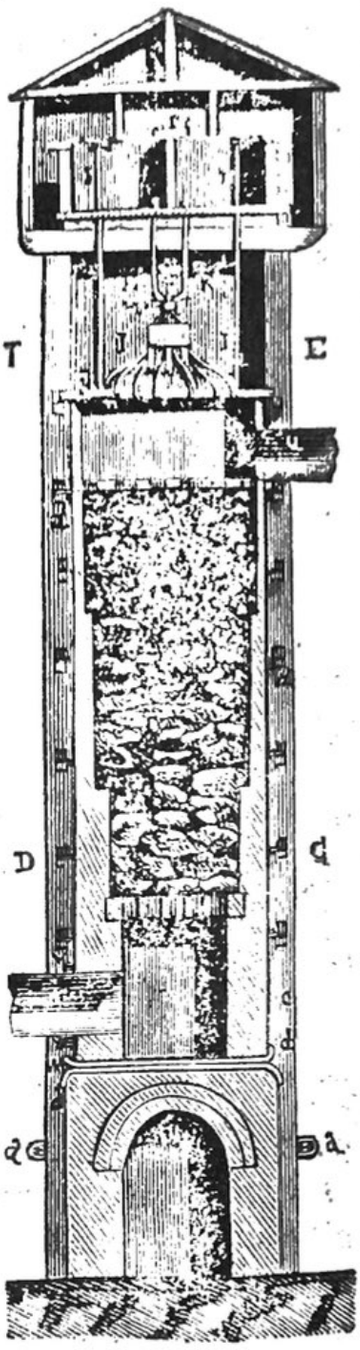


Fig. 95.
Torre di Glover.

L'*acido solforico* così ottenuto non è mai assolutamente puro, e spesso è indispensabile eliminare i corpi stranieri che può contenere. Per distruggere l'*acido ipoazotico* o l'*acido azotoso*, si aggiunge all'acido durante la sua concentrazione una piccola quantità di *solfato d'ammoniaca*; le reazioni si operano come indica l'equazione:

$$Az^5O^{12} + 4\,(AzH^3, HO, SO^3) = 4SO^3 + 13HO + 7Az,$$

supponendo l'acido ipoazotico; e la seguente:

$$AzO^3 + AzH^3, HO, SO^3 = SO^3 + 4HO + 2Az,$$

supponendo l'acido azotoso.

L'*acido arsenioso*, proveniente specialmente dalla combustione del solfo delle piriti, può essere eliminato col *solfuro di bario:*

$$AsO^3 + 3BaS^3 + nSO^3 = AsS^3 + 3BaO, SO^3 + nSO^3.$$

Per le altre sostanze, solfati di piombo, perossido di ferro, di calce, ecc., bisogna distillare l'acido, operazione che presenta qualche difficoltà, a cagione dei sussulti che si producono appena comincia l'ebullizione e che possono rompere la storta dove si opera la distillazione. Questa storta dev'essere di vetro e il suo collo deve penetrare in un pallone senza tubulatura, non potendosi impiegare nè tubo nè tappo; il collo penetra sin nell'interno del pallone. Collocando in fondo alla storta alcuni pezzi di filo di platino, si favorisce la ebullizione e la si rende più regolare. Si scalda gradatamente la storta in cui si è introdotto l'acido con un po' di solfato di ammoniaca per distruggere i composti nitrosi. Quando si è distillato circa il decimo dell'acido, bisogna cambiar recipiente e usarne un altro perfettamente lavato con acqua distillata e ben secco.

Serie tionica. — Gli acidi di questa serie si decompongono tutti più o meno facilmente col calore, ed alcuni anche spontaneamente; anzi fu per questa analogia che Berzelius credette di dover farne una serie distinta, la quale fu generalmente adottata. Sono senza importanza nelle loro applicazioni.

Composti idrogenati del solfo. — Acido solfidrico (HS = *17; in volume* = *2; densità* = *1,1912*). — Questo acido, detto talvolta *acido idrosolforico* e

spessissimo *idrogeno solforato*, è un gas incoloro; di sapor acido e zuccherino ad un tempo, di odore infetto, identico a quello delle uova fracide, poichè è precisamente alla sua presenza che le uova, decomponendosi, devono il loro odore. Una pressione di 16 atmosfere lo converte a 0° in un liquido incoloro

Fig. 96. — Lo si adopera per distruggere i sorci....

solidificantesi a — 80° in cristalli trasparenti. Volge al rosso vinoso la tintura celeste di tornasole; spegne i corpi in combustione e brucia con fiamma pallida producendo acqua, dovuta alla combustione del suo idrogeno, e acido solforoso dovuto alla combustione del suo solfo. Alla temperatura ordinaria, l'acqua scioglie circa tre volte il suo volume di acido solfidrico. Si ottiene questa

soluzione facendo passare una corrente di questo gas nell'acqua distillata bollita di recente, e contenuta in un *apparecchio di Woulf*. La soluzione possiede l'odore infetto dello stesso gas; è incolora, ma l'azione dell'aria la rende facilmente torbida e lattiginosa. Quest'acido è sempre libero in natura; si svolge continuamente dalle viscere della terra nelle località vulcaniche; ogni qual volta si praticano pozzi artesiani in banchi di marna o d'argilla avviene uno svolgimento abbondante. Molte acque, dette *solforose* o *epatiche*, ne emettono continuamente; è inoltre uno dei prodotti costanti della putrefazione delle materie organiche che contengono solfo; perciò i pozzi neri, i carnai, le fogne, i mucchi di letame, la belletta delle paludi e dei fossati, il fango nero delle città gli devono il loro odore infetto. È all'influenza dell'*acido solfidrico* che è dovuto lo sviluppo della *malaria*, flagello che rende così insalubri certe contrade dell'Italia, dell'Africa; è ancora a esso che bisogna attribuire la tinta prima grigia e poi nera che prendono all'aria tutti i quadri ad olio, l'alterazione dell'oro, dell'argento, del rame, del piombo, ecc. È irrespirabile, e talmente deleterio che a pena si può concepire la rapidità della sua azione. Infatti un uccello muore in un'aria che ne contenga solo 1/1500° del suo volume; un cane di media grandezza soccombe in un'aria che ne contenga 1/1000, e un cavallo in un'atmosfera che ne sia carica di 1/250°. Non è nemmeno necessario che gli animali ne respirino per essere asfissiati, poichè basta che il loro corpo o soltanto uno dei loro membri vi sia immerso per morirne in capo a 15 o 20 minuti. Quando si produce subitamente, come per esempio nel momento che si apre un pozzo nero od una fogna, dove si trova misto con *solfidrato di ammoniaca*, dannoso quanto esso, la sua azione è istantanea. Gli operai cadono privi di sensi prima d'aver potuto fare un passo per sfuggire al flagello che essi chiamano *piombo* (fig. 89 a pag. 201). Per rianimare le persone asfissiate da questo gas bisogna esporle all'aria aperta e far loro respirare il cloro in piccolissima dose, mettendo del *cloruro di calce* in un lino imbibito d'acqua acidulata con aceto. Ma sarebbe preferibile evitare le disgrazie prendendo la precauzione di gettare prima nel pozzo nero o nella fogna dove bisogna discendere una soluzione di solfato di ferro misto con alquanta calce; il *solfato di ferro* e il *solfidrato di ammoniaca* danno *solfato di ammoniaca* e *solfuro di ferro*.

$$AzH^3,HS + FeO,SO^3 = AzH^4O,SO^3 + FeS.$$

La calce trattiene l'acido solfidrico libero.

L'acido solfidrico serve nei laboratori per l'analisi delle soluzioni metalliche. Thenard ha proposto questo gas per distruggere i topi che devastano talvolta con una rapidità spaventosa i grani ammucchiati nei granai delle fattorie. Ecco come bisogna procedere (fig. 96 a pag. 209): quando si sono riconosciuti i buchi che servono d'uscita alle gallerie sotterranee di questi animali, vi si fa svolgere l'acido solfidrico. Si adoperano a tale intento storte tubulate da mezzo litro, in cui si è preparato un miscuglio di limatura di ferro, solfo e acqua. Un tubo sormonta la tubulatura, e per questo si versa lentamente *acido solforico* allungato. Il collo delle storte è introdotto nei buchi ai quali lo si adatta con gesso. Il gas si svolge in abbondanza, si spande in tutte le parti

dei covili e fa morire in breve gli animali. Nel XIV secolo, un trattato sulla caccia indicava già come un buon mezzo per uccidere gli animali nocivi, volpi, tassi, faine, che si rifugiano sotterra, di far bruciare all'entrata dei covili un pacchetto di solfo, d'orpimento e mirra.

Per ottenere l'*acido solfidrico*, si decompongono i solfuri metallici con certi acidi, l'*acido solforico* o l'*acido cloridrico*. Il mezzo più usato consiste nel decomporre il *protosolfuro di ferro*. Si introduce questa sostanza, ridotta in piccoli pezzettini, in una bottiglia a tubulature, la quale si riempie d'acqua per metà. Poi si versa l'acido solforico per un tubo ad imbuto, il quale sormonta la bottiglia; il gas si svolge e resta il solfato di ferro:

$$FeS + HO + SO^3 = HS + FeO,SO^3.$$

Si può in ugual modo decomporre il *solfuro di bario* mediante acido cloridrico; si produce del *cloruro di bario*, che è un reagente usitatissimo e che resta in soluzione nella bottiglia:

$$BaS + HCl = BaCl + HS.$$

Quando si vuol raccogliere il gas sul mercurio, si impiega spesso il *solfuro d'antimonio* e l'*acido cloridrico fumante;* ma bisogna farlo passare in una bottiglia di lavamento:

$$Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 + 3HS.$$

Bisolfuro d'idrogeno ($HS^2 = 33$; *densità* $= 1{,}769$). — Il *bisolfuro d'idrogeno* è un liquido giallastro, di odore fetido e sapore piccante, che imbianca immediatamente la lingua come il *biossido d'idrogeno* col quale ha molti rapporti. È infiammabile e forma coll'ossigeno acqua ed acido solforoso. È poco stabile e si decompone spontaneamente in un equivalente di solfo e in acido solforico. Se lo si introduce in un tubo chiuso ad una estremità e poi si chiude l'altra sulla lampada, l'acido solfidrico non potendo svolgersi si liquefa mentre il solfo cristallizza in ottaedri. Alla temperatura ordinaria si decompone lentamente. La composizione di questo corpo non è ancora stabilita in modo rigoroso.

Solfuro di carbonio ($CS^2 = 38$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 1{,}263$; *del suo vapore* $2{,}645$). — Il solfuro di carbonio è un liquido incoloro, molto mobile, di un odore fetido quando è impuro, ma etereo dopo parecchie distillazioni; bolle a $+ 47°$; evapora rapidamente producendo un freddo intenso; nel vuoto la temperatura discende a $-60°$; si utilizza questa proprietà per la costruzione dei termometri destinati a segnare temperature eccessivamente basse. È combustibilissimo e brucia con fiamma azzurra, pallida, spandendo odore di solfo infiammato e producendo acido solforoso e acido carbonico. Il suo vapore forma coll'ossigeno un miscuglio che s'infiamma con molta facilità e detona violentemente; perciò la sua manipolazione è pericolosa. Discioglie facilmente le materie grasse, le resine, il cauciù, il fosforo, il jodio, il solfo; laonde, dacchè l'industria lo produce a basso prezzo il suo impiego è fre-

quente. Così le formelle d'olive, da cui fu spremuto tutto quello che la pressione può cavare, contengono ancora un po' di materia grassa che si estrae da esse mediante il solfuro di carbonio; lo si impiega per *vulcanizzare* il cauciù, vale a dire per impregnarlo di solfo a fine di rendere permanente a tutte le temperature l'elasticità di questa materia; per sbarazzare il fosforo rosso dal fosforo ordinario, per togliere il sudiciume alle lane, i corpi grassi dal residuo della fusione del sego o dagli stracci che hanno servito alla pulitura nelle filature o sulle locomotive, corpi grassi coi quali si fabbricano poi saponi e candele. Ove si faccia evaporare sopra una larga superficie una soluzione di fosforo nel solfuro di carbonio, essa lascia depositare il fosforo in uno stato di grande divisione e che per ciò stesso arde immediatamente all'aria. Projettando alcun po' di questo liquido sopra un mucchio di schegge queste s'infiammano all'istante. Si è dato a questo liquido il nome di *fuoco feniano*, per l'uso fattone dai feniani d'Irlanda nell'incendiare le abitazioni dei loro nemici (fig. 99 a pag. 217).

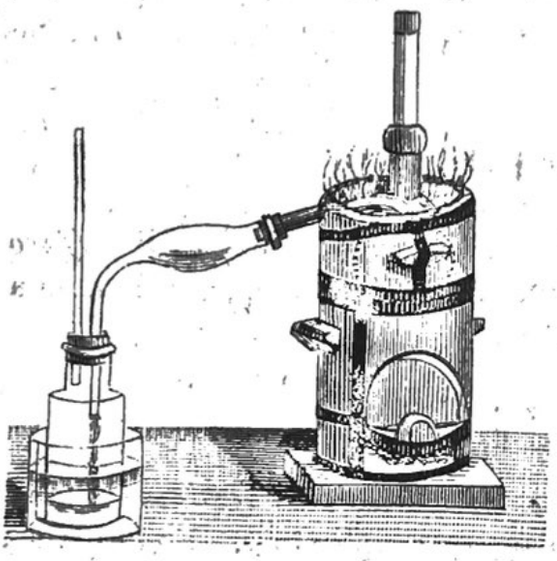


Fig. 97.
PREPARAZIONE DEL SOLFURO DI CARBONIO NEI LABORATORII.

Lo si impiegò anche nell'ultima guerra d'America.

Un' applicazione più utile del solfuro di carbonio è la distruzione della *phylloxera vastatrix*, questo flagello delle vigne. Dagli accuratissimi esperimenti a cui si è dedicato Dumas, risulta che, in un miscuglio contenente 9 parti d'aria e 1 di vapore di solfuro di carbonio le mosche sono uccise in 30 secondi. Con 24 parti d' aria e 1 di solfuro basta un minuto, con 33 parti d'aria e 1 di solfuro soccombono in capo a due minuti e mezzo; con 76 parti d'aria e 1 di solfuro esse si provano a volare, cadono sul dorso e periscono in 7 o 8 minuti. Con 114 parti d'aria e 1 di solfuro, esse sono molto indebolite sin dai primi minuti e muojono in termine di mezz'ora. Con 254 parti d'aria e 1 di solfuro di carbonio le mosche cercano di volare, ma battono le ali, si assopiscono in una specie di coma e cadono morte in capo a cinque quarti d'ora.

In alcuni vigneti della Francia per esperimentare il solfuro di carbonio si era adottato un miscuglio di 6 parti d'aria e 1 di vapore; era troppo. Dopo aver stemperato il vapore in 46 parti d'aria, l'atmosfera è ancora più tossica che non occorra; sciogliendolo in ragione d'un cinquantesimo, la vite resiste benissimo all'azione del solfuro di carbonio e l'insetto è ucciso. Aggiungiamo tuttavia che Dumas raccomanda piuttosto il *solfocarbonato di potassio* che è deliquescente, penetra facilmente nel suolo sotto forma liquida, che offre il solfuro di carbonio sotto forma solida, non infiammabile, non volatile, e per questo solo trasportabile e maneggevole. Inoltre, colla potassa che forma decomponendosi, porta alla vite uno degli elementi che le sono maggiormente necessari. Gli esperimenti sopra una scala abbastanza grande sono del resto perfettamente riusciti.

Nei laboratori, quando si vuol ottenere il *solfuro di carbonio* si dispone in un fornello leggermente inclinato (fig. 97) un tubo di porcellana riempito di carbone pesto. Si adatta all'estremità superiore di questo tubo un tappo di sughero, ed all'estremità inferiore un'allunga, il cui becco ricurvo deve affiorare l'acqua contenuta in una bottiglia munita di un tubo di sicurezza, e quando il tubo di porcellana è arroventato, s'introducono di quando in quando frammenti di solfo, avendo cura ogni volta di rimettere al suo posto il turacciolo. Un liquido appare a goccia a goccia nell'allunga e scende al fondo dell'acqua: è il solfuro di carbonio.

Industrialmente se ne producono grandi quantità per mezzo dell'apparecchio seguente (fig. 98): un cilindro verticale *A*, di ghisa vien riempito di carbone di legno poroso, di carbonella da fornajo. Esso porta all'estremità superiore una tubulatura che serve per introdurre il carbone, quando la carica primitiva è stata trascinata parzialmente in combinazione col solfo: all'estremità inferiore esiste un'altra tubulatura che permette d'introdurre a poco a poco il solfo. Un tubo laterale conduce i vapori di solfuro di carbonio in un recipiente *B* dove si condensano in gran parte. Un canale a robinetto dirige quindi il solfuro di carbonio sotto l'acqua d'un recipiente raffreddato *V*, formato da tre vasi cilindrici *C*, *D*, *E*. Il liquido condensato affluisce da un robinetto posto in basso all'apparecchio ed è ricevuto in vasi di zinco e conservato sott'acqua; i gas non condensati sfuggono dal tubo superiore. Il solfuro di carbonio così preparato è colorato in giallo dal solfo disciolto; per purificarlo lo si distilla a bagnomaria in lambicchi di zinco.

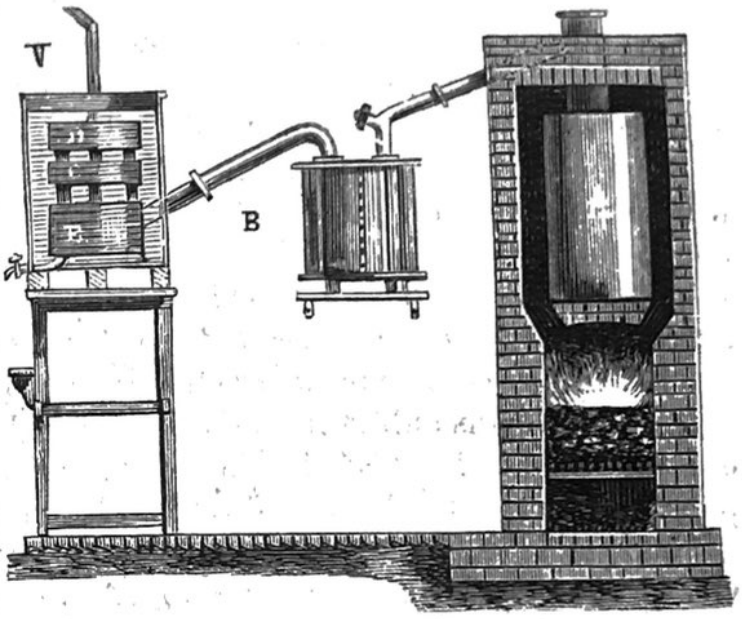


Fig. 98. — PREPARAZIONE INDUSTRIALE DEL SOLFURO DI CARBONIO.

Selenio (Se = *39,75*; *in volume* = *1*; *densità 4,3*). — Il *selenio* fu scoperto nel 1818 da Berzelius in un deposito rosso che si era formato in una camera di piombo dove si fabbricava l'acido solforico, con solfo cavato dalle piriti di Fahlun in Svezia. Questo solfo, molto impuro, contiene infatti mercurio, rame, stagno, ferro, zinco, piombo, arsenico e *selenio*. È probabile che vi sia anche il *tellurio*, ma in così piccola quantità che potè sfuggire alle ricerche analitiche. Anzi Berzelius aveva pensato, fin dal principio delle sue ricerche, che fosse tellurio e non un corpo nuovo.

Il *selenio* non fu ancora trovato allo stato puro, ma s'incontra combinato ad alcuni metalli in varie località della Svezia, della Sassonia, dell'Hartz, ove forma *seleniuro di piombo* o di *piombo* e di *rame*. Finalmente tutti i rari campioni di *tellurio* che furono esaminati, contengono il *selenio*, le cui proprietà erano state attribuite all'altro metalloide.

Il selenio, che Berzelius aveva considerato come un metallo, malgrado la sua grande somiglianza col solfo, è un corpo solido d'un bruno rosso molto scuro, di splendore quasi metallico alla superficie; ma la sua frattura concoide presenta un po' del colore del cobalto grigio, ed ha uno stato vitreo. È cattivo conduttore del calore e dell' elettricità; è anche elettrico per sfregamento nell'aria, ecc. È poco duro, fragile e polverizzabile; ridotto in polvere è rosso; lo si ottiene di questo colore anche per precipitazione. Questa polvere rossa diventa d'un nero cupo quando si fa bollire un pezzo il liquido in cui venne precipitata. Il selenio fonde a $+250^{\circ}$, ma comincia a rammollirsi a $+100^{\circ}$ e resta molle per un tempo molto lungo; come il solfo molle si può allora tirarlo in fili che sono trasparenti e che per trasmissione presentano un color rosso giacinto. Se lo si scalda al rosso cupo, entra in ebollizione e dà un vapore giallo che si condensa in fiori rossi. Quando si abbandona al contatto dell'aria una soluzione di *selenidrato di ammoniaca*, si forma alla superficie del liquido una sottile crosta di cui la superficie interna è tappezzata di lame cristalline che sembrano appartenere al sistema del prisma retto a base rettangolare.

Il selenio, scaldato in contatto dell' aria, non brucia facilmente. Tuttavia ove se ne ponga un frammento sopra un carbone incandescente, brucia spandendo fumi rossi e uno sgradevole odore di rafano. Quando è in ebollizione si può accenderlo: allora brucia con una fiamma di color blu azzurrino. Sace attribuisce all'acido selenidrico l'odore che il selenio spande bruciando, poichè questo odore non si produce nell'aria o nell'ossigeno secco.

Il selenio è insolubile nell'acqua: si scioglie negli olii fissi, ma non negli olii volatili. L'acido solforico lo scioglie se vi si aggiunge acqua; si precipita inalterato: la soluzione è verde. L'acido nitrico è senza azione sul selenio a freddo; ma alla temperatura dell'ebollizione l'acido nitrico si decompone e vi è produzione di acido selenioso. L'acqua regia produce la stessa ossidazione, ma più facilmente.

Si estrae il selenio dai seleniuri metallici che abbiamo citato. Questi minerali vengono polverizzati, e trattati sia coll'acido cloridrico diluito nell'acqua, sia, ch'è meglio, coll'acido acetico, per sciogliere il carbonato di calce che ordinariamente li accompagna. Si lava il residuo; lo si fa seccare e lo si mescola col suo peso di flusso nero, che è un miscuglio di carbonato di potassa e di carbone, o, in mancanza, di carbonato di soda secco e nerofumo ben mescolati. S'introduce il tutto in un crogiuolo che si scalda al rosso; il crogiuolo non dev'essere riempito che a metà, e si ha cura di inalzare gradatamente la temperatura per portarla finalmente al rosso, a cui la si mantiene per almeno mezz'ora. Se la temperatura è molto elevata, i metalli devono formare un deposito ben fuso in fondo al crogiuolo, altrimenti sono divisi nella massa tolta dal crogiuolo che bisogna rompere; si polverizza per trattar la sostanza con acqua bollente, la quale scioglie il seleniuro di potassio o di jodio formatosi, e per separare i metalli: questa parte dell'operazione deve esser fatta rapidamente. In contatto dell'aria il metallo si ossida e resta in soluzione mentre il selenio si deposita.

In questo stato, esso contiene ordinariamente del solfo. Per liberarnelo si lava la massa grigia depositatasi, la si mescola con nitrato e carbonato di

potassa, indi si scalda a rosso in un crogiuolo: si forma così un solfato e un seleniato di potassa, che si sciolgono nell'acido cloridrico diluito per decomporre il carbonato di potassa inalterato, indi si fa passare una corrente di gas acido solforoso, che si cangia in acido solforico a spese dell' ossigeno dell'acido selenico, il cui selenio si separa in istato di purezza sotto forma di fiocchi rossi.

Siccome i seleniuri sono molto rari, il selenio è sempre carissimo; lo si trova dai mercanti di prodotti chimici sotto forma di medaglioni ovali portanti la figura di Berzelius, o in verghette di quattro o cinque millimetri di diametro. Naturalmente non viene adoperato che nei laboratorii.

Combinazioni del selenio coll' idrogeno. — Acido selenidrico (HSe = *40,3*; *densità = 3,421*). — L'*acido selenidrico* è la sola combinazione del selenio coll'idrogeno finora conosciuta.

Questo acido è un gas incoloro, di odore molto simile a quello dell'acido solfidrico; è infiammabile; ma brucia l'idrogeno soltanto ed il *selenio* si deposita sotto forma di polvere rossa che tappezza la provetta. Non solo è improprio alla respirazione, ma è più velenoso ancora dell'acido solfidrico: una minima quantità che se ne respiri basta a distruggere l'odorato per un tempo più o meno lungo; arrossa il tornasole e precipita la maggior parte delle soluzioni metalliche. Di questo gas l'acqua ne scioglie una piccola quantità che non è stata determinata, prendendone l'odore. La soluzione risultante è prontamente decomposta in contatto dell'aria; il *selenio* si deposita in polvere rossa, e vi è formazione di acqua. Si ottiene l'*acido selenidrico* trattando i seleniuri di ferro o di potassio coll'*acido cloridrico;* o meglio il *seleniuro di fosforo* coll'acqua. Nel primo caso si forma un cloruro di ferro o di potassio; nel secondo, acido fosforico, e in ambi *acido selenidrico* (Barruel).

Combinazione del selenio coll'ossigeno. — Il selenio forma tre combinazioni coll'ossigeno: l'*ossido di selenio* appena conosciuto, di cui l'analisi non potè esser fatta per la incertezza di averlo puro; l'*acido selenioso*, $SeO^2 = 55,3$, che si forma quando il selenio brucia nell'aria o nell'ossigeno, o scaldando il selenio con acido azotico. L'*acido selenioso* è un corpo solido, volatile, solubilissimo nell'acqua; i suoi vapori sono di un giallo verde e di odore piccante; cristallizza per condensazione in lunghi aghi tretraedri; per dissoluzione si ottengono grossi prismi. È un acido ben caratterizzato, analogo all'*acido solforoso*. Il selenio forma altresì coll'ossigeno l'*acido selenico* ($SeO^3 = 63,3$) liquido acidissimo, avidissimo di acqua; si può concentrarlo fino a che entri in ebullizione a 290°; una temperatura più elevata lo decompone in ossigeno e acido selenioso. Non è ridotto dall'acido solforoso, ma l'*acido cloridrico* lo riduce allo stato di acido selenioso:

$$SeO^3,HO + HCl = SeO^2 + 2HO + Cl.$$

I *seleniati* sono isomorfi dei *solfati*. Per ottenerli si calcina il *selenio* o un *seleniuro metallico* con *azotato di potassa;* si forma *seleniato di potassa;* questo sale, sciolto e mescolato con *azotato di piombo,* dà un precipitato di *seleniato di piombo,* il quale, lavato e trattato con una corrente di *acido solfidrico,* produce *solfuro di piombo* e lascia l'*acido selenico* in libertà.

Tellurio (Te = *64; in volume = 1; densità 6,25*). — Il *tellurio*, scoperto nel 1782 da Müller di Reichenstein, poi studiato da Klaproth nel 1798, fu un tempo classificato fra i metalli, ai quali somiglia per le sue proprietà fisiche.

È analogo al *solfo* ed al *selenio*, ed i composti che forma, *acido telluroso* (TeO^2), *acido tellurico* (TeO^3), *acido telluridrico* (HTe) e *solfuri di tellurio* (TS^2 e TS^3) sono isomorfi dei composti corrispondenti dei due corpi. Il *tellurio* è un corpo solido, quasi bianco come l'argento, dotato di splendore metallico, cristallizzabile, fragile; fonde al rosso cupo, volatilizza al rosso ciliegia vivo e si può distillare. Scaldato in contatto dell'aria brucia con fiamma azzurra. Si scioglie senza alterazione nell'acido solforico che esso colora in rosso; l'acido nitrico, anche bollente, non ha alcuna azione sopra di esso. Le soluzioni alcaline, al contrario, si combinano con esso come col solfo e col selenio, e quando lo si fonde cogli alcali ad un forte colore rosso, si combina con quelli nella stessa guisa, producendo un *tellururo* e un *tellurito*. Se si aggiunge carbone al miscuglio non si forma che tellururo, solubile nell'acqua come i solfuri e i seleniuri alcalini.

L'estrazione di questo corpo è fondata su quest'ultima reazione. Si trattano in questo modo i minerali tellurati, molto rari, che si trovano in alcune località, in Transilvania e Ungheria: sono combinazioni di tellurio coll'oro e coll'argento, col rame e col piombo, o finalmente, nella seconda località, col bismuto.

Si pesta quest'ultimo minerale (gli altri sono troppo cari) e, dopo avergli fatto subire diverse manipolazioni, se ne ottiene il tellurio sotto forma di polvere grigio bruna e la si fonde.

CAPITOLO VIII.

Cloro, Bromo, Iodio, Fluoro e loro composti.

Cloro (Cl = *35,5; in volume = 2; densità = 2,44*). — Tra i chimici che hanno intraveduto il *cloro*, Glauber, scienziato tedesco (1604-1668) sembra essere, secondo Hœffer, per data il primo. Egli dice che « distillando lo *spirito di sale* sulle *calci metalliche* (cadmio e ruggine di ferro) si ottiene uno spirito di color giallo, che passa nel recipiente e scioglie i metalli e quasi tutti i minerali. » Lo chiamava *olio* o *spirito di sale rettificato*, o *acido muriatico deflogisticato*. « Con questo prodotto, egli aggiunge, si possono fare belle cose in medicina, in alchimia e in molte arti. Quando lo si fa digerire per qualche tempo con spirito di vino *deflemmato* (concentrato) si osserva alla superficie del liquido la formazione d'una specie di strato oleoso, che è *olio di vino*, gradevolissimo e cordiale eccellente. »

Più tardi Scheele, esaminando una sostanza minerale la cui natura era

Fig. 99. — I feniani d'Irlanda se ne servivano per incendiare le abitazioni dei loro nemici.

ancora sconosciuta e che si chiamava allora *magnesia nera*, scoperse il cloro. Egli sottometteva successivamente questa magnesia nera (perossido di manganese) all'azione di tutti gli acidi allora conosciuti e mentre ne studiava gli effetti, la sua attenzione fu a un tratto attirata sopra una reazione singolare che gli offriva l'*acido muriatico*.

« Versai, egli dice, un'oncia di acido muriatico sopra una mezz'oncia di magnesia nera in polvere. In capo ad un'ora, vidi questo miscuglio a freddo colorarsi in giallo; coll'applicazione del calore si sviluppò un forte odore d'*acqua regia*... Per meglio rendermi conto del fenomeno mi servii del processo seguente: Attaccai una vescica vuota all'estremità del collo della storta contenente il miscuglio di magnesia nera e di acido muriatico. Mentre il miscuglio faceva effervescenza la vescica si gonfiava, e quando la effervescenza fu terminata tolsi la vescica, che era tinta in giallo dal corpo aeriforme che conteneva, esattamente come dall'*acqua regia*. Questo corpo non è aria fissa (acido carbonico); il suo odore eccessivamente forte e penetrante attacca specialmente le nari e i polmoni. In verità lo si prenderebbe per il vapore svolto dall'acqua regia scaldata. Chiunque vorrà conoscere la natura di questo corpo dovrà studiarlo allo stato di fluido elastico. »

Il corpo che l'illustre svedese aveva scoperto era proprio il cloro.

« Questo fluido elastico corrode, egli aggiunge, i turaccioli delle bottiglie dove è rinchiuso, e li tinge di giallo; esso attacca anche la carta, imbianca la carta azzurra di tornasole, e distrugge i colori rosso, azzurro e giallo dei fiori e perfino il color verde delle foglie. Durante questa azione si cambia, in presenza dell'acqua, in *acido muriatico*. I fiori o le piante così alterati non possono ricuperare i loro colori primitivi nè cogli alcali nè cogli acidi. »

Tra le altre proprietà del cloro, che Scheele fece conoscere pel primo, bisogna citare altresì quella di uccidere sull'istante gl' insetti, di spegnere la fiamma, di attaccare tutti i metalli, di dare con una soluzione d'oro, trattata coll'alcali volatile, un precipitato fulminante; di riprodurre finalmente colla soda, il sale di cucina che crepita sui carboni ardenti.

Ma egli s'ingannava sulla vera natura del cloro. Più tardi, Lavoisier e Berthollet, considerandolo come acido muriatico sopracaricato di ossigeno, lo chiamarono *acido muriatico ossigenato*. Finalmente nel 1811 Gay-Lussac e Thenard in Francia, Humphry Davy in Inghilterra, dimostrarono che è un corpo semplice. Davy gli diede il nome di *clorina* (dal greco *chloris*, giallo pallido) che fu cambiato in cloro, nome che prevalse.

Questa importante scoperta rovesciò la teoria di Lavoisier che dava all'ossigeno una parte troppo esclusiva, e servì a mostrare che l'ossigeno non è l'elemento unico della combustione; che il cloro nelle sue combinazioni può fare lo stesso ufficio dell'ossigeno; finalmente che vi sono acidi *(idracidi)* sali *(aloidi)* e basi *(clorobasi)*, nella combinazione dei quali non ci entra un atomo di ossigeno. Malgrado l'evidenza di questi fatti, Davy non trovò dapprima che pochi partigiani, e in Inghilterra si impegnò una violenta polemica sopra questo soggetto. Questa polemica, dice Davy, benchè condotta con acredine inutile, non fu tuttavia senza risultati, e fece scoprire due nuovi gas: l'*enclorina* (acido cloroso) composto di cloro e di ossigeno, e il *fosgeno*, composto di cloro e di ossido di carbonio.

Il cloro è un gas d'un colore giallo verdastro, d' un sapore astringente e caldo; ha un odore tutto proprio, forte, che prende alla gola, cagiona un senso di strangolazione, e produce subito una tosse difficile a calmare. Esercita un'azione disorganizzatrice sui polmoni, e determina la secrezione di una grande quantità di denso catarro e una corizza violenta, accompagnata da mal di capo e febbre; respirato in quantità più forti provoca sputi sanguigni. Due valentissimi chimici, Pelletier padre, di Bajona, e l'irlandese Roè, perdettero la vita per averne respirato in una esperienza. Nelle fabbriche, si fa bere latte agli operai, oppure si dà loro ammoniaca o alcool sopra lo zucchero. Compresso fin che occupi il quarto o il quinto del suo stato primitivo, si liquefa. Se alla pressione si aggiunge una bassa temperatura, la liquefazione si opera con facilità. È allora un liquido dello stesso colore del gas, di odore forte e soffocante e di sapore caustico. Il cloro gasoso è solubile nell'acqua; il massimo di solubilità ha luogo, sotto la pressione ordinaria, alla temperatura di 8°; l'acqua scioglie allora tre volte il suo volume di cloro. Per ottenerne una soluzione si adatta al pallone dove il gas è generato un apparecchio di Woulf, il cui ultimo tubo di svolgimento pesca in una provetta contenente una soluzione di potassa. Questa soluzione ha per effetto di arrestare il poco cloro che sfugge all'azione dissolvente dell'acqua e d'impedirgli di spandersi nella stanza.

Se si circonda di ghiaccio una delle bottiglie, vi si forma una quantità di cristallini di un giallo verdastro più intenso di quello della soluzione. Quei cristalli sono una associazione di cloro e d'acqua, un *idrato di cloro*. Dopo averli rapidamente asciugati con carta da filtro, si introducono in un tubo curvato a mezzaluna che si chiude alla lampada. Immergendo l'estremità vuota in un miscuglio refrigerante e l'altra estremità nell'acqua a 35° quest'idrato si decompone e si vedono apparire due strati di densità differente; lo strato inferiore è colorato; è cloro liquefatto dalla sua stessa pressione nello spazio chiuso; lo strato superiore, molto più chiaro, è una soluzione più debole di cloro. Lo strato inferiore non tarda ad entrare in ebullizione e il suo vapore va a condensarsi sotto forma liquida nell'estremità raffreddata. È una vera distillazione del cloro liquido.

Il *cloro* è il corpo più elettro-negativo che esista dopo l'ossigeno; perciò non si combina direttamente con questo gas; i composti del cloro e dell'ossigeno ottenuti indirettamente con assorbimento di calore hanno sempre poca stabilità. Per lo contrario il cloro si combina, svolgendo molto calore, coi corpi combustibili, metalloidi e metalli.

Quasi tutti i metalli sono attaccati dal cloro; per constatarlo possiamo prendere il *potassio* od il *rame;* il primo, immerso alla temperatura ordinaria nel cloro, vi s'infiamma indirettamente; il secondo, scaldato al rosso scuro, produce un cloruro che si vede cadere in goccioline incandescenti in fondo alla bottiglia.

Quest'ultima esperienza si fa con una spirale di rame; si scalda leggermente l'estremità inferiore della spirale stessa, quindi la s' immerge in una bottiglia di cloro: si opera come per la combustione del ferro nell'ossigeno. Il *mercurio* è attaccato dal cloro alla temperatura ordinaria: laonde non si può raccogliere questo gas sulla vasca o bagno di mercurio. L'oro ed il pla-

tino sono attaccati dalla soluzione di cloro, e formano cloruri, Au^2Cl^3 e $PtCl^2$. Si fa l'esperimento mettendo in un bicchiere una soluzione di cloro nella quale si abbandona una foglia d'oro. In capo ad alcuni minuti la foglia d'oro è scomparsa.

Il cloro, svolgendo molto calore e combinandosi coll'idrogeno, può impadronirsi di questo gas, sia che lo trovi libero, sia che debba levarlo alle sue combinazioni. Perciò è uno dei corpi più importanti in chimica. Quando in una bottiglia si fa un miscuglio a volumi uguali di cloro e idrogeno, non si può conservarlo che nella oscurità completa, poichè, alla luce diffusa, la combinazione si effettua già lentamente, e alla luce solare è così istantanea che la bottiglia vola in frantumi. Quando si vuol ripetere l'esperienza bisogna dunque aver la precauzione di dirigere da lontano i raggi solari per mezzo d'uno specchio, sulla bottiglia prima collocata in ombra. La combinazione istantanea si produce egualmente sotto l'influenza della fiamma del *magnesio* o di quella del miscuglio di *solfuro di carbonio* e *biossido d'azoto*, poichè queste luci sono ricchissime di raggi chimici.

La decomposizione dell'acqua è rapida, quando la si fa passare in vapore unitamente al cloro in un tubo di porcellana scaldato al rosso. Per fare l'esperimento si fa arrivare una corrente di cloro nell'acqua contenuta in una storta leggermente scaldata; il cloro misto al vapor acqueo passa in un tubo di porcellana scaldato in un forno a riverbero: sotto l'azione del calore si svolge acido cloridrico che si condensa nella provetta, e ossigeno che si raccoglie sopra una vasca contenente una soluzione di potassa:

$$Cl + HO = HCl + O.$$

Questa reazione, che mette in libertà dell'ossigeno, indica come il cloro operi da corpo ossidante.

Il cloro in soluzione nell'acqua la decompone anche alla temperatura ordinaria, sotto l'influenza dei raggi solari; è per questo che nei laboratorii si conservano le soluzioni di cloro in bottiglie nere. Qui la reazione è più complessa che a temperatura elevata; si formano acido *cloridrico* e composti ossigenati del cloro. La decomposizione dell'acqua si effettua alla temperatura ordinaria, e in assenza di raggi solari, quando insieme al cloro si fa agire un corpo suscettibile d'impadronirsi dell'ossigeno. Laonde in presenza dell'acido solforoso si ha la reazione:

$$SO^2 + 2HO + Cl = SO^3,HO + HCl.$$

Si ottengono risultati analoghi facendo agire il cloro sull'acqua in presenza degli acidi arsenioso e fosforoso.

In presenza di un sale di protossido di ferro, il cloro decompone ugualmente l'acqua, e fa passare il protossido allo stato di sesquiossido:

$$2(FeO,SO^3) + HO + Cl = Fe^2O^3,2SO^3 + HCl.$$

Per mettere questa reazione in evidenza si versa in due bicchieri una soluzione di solfato di protossido di ferro. Si aggiunge poi nell'uno acqua or-

dinaria, nell'altro una soluzione di cloro; si riconosce la trasformazione del sale coll'ajuto dell'ammoniaca; quest'alcali, versato nel bicchiere dove si trova il *solfato di protossido di ferro* inalterato, dà un precipitato bianco verdastro, e produce un precipitato giallo ruggine nel bicchiere dove si è formato il solfato di sesquiossido.

Il cloro decompone l'acido solfidrico, il numero di calorie che svolge allora è 22,000 — 3,600 = 18,400, e mette il solfo in libertà:

$$HS + Cl = HCl + S.$$

Quest'azione è costantemente utilizzata per purificare l'aria quando è infetta da acido solfidrico.

Il gas ammoniaco è ugualmente decomposto dal cloro. Se si fa giungere in una bottiglia piena di cloro un tubo affilato da cui si svolga gas ammoniaco, il getto s'infiamma spontaneamente, e si produce azoto e fumi bianchi di cloridrato d'ammoniaca:

$$4AzH^3 + 3Cl = Az + 3(AzH^3HCl).$$

Questa reazione può ottenersi anche in diverse altre maniere; per esempio si può versare una soluzione ammoniacale in un tubo riempito per nove decimi con una soluzione di cloro, indi tappare il tubo e rovesciarlo in un bicchiere pieno di acqua. L'ammoniaca, più leggera, si mescola al cloro e dà origine a piccolissime bolle d' azoto, che guadagnano a poco a poco la sommità del tubo.

Si può anche far passare una corrente di cloro in una bottiglia contenente una soluzione concentrata di ammoniaca; ogni bolla di cloro produce una specie di lampo arrivando nel liquido.

Finalmente, se si fa arrivare molto lentamente il cloro in una campanella piena di gas ammoniaco, ogni bolla determina una esplosione; questo esperimento deve esser fatto con grandi precauzioni; bisogna evitare la presenza di un eccesso di cloro, perchè si formerebbe il cloruro d'azoto ch'è un corpo estremamente detonante. Si avrebbe una reazione analoga facendo reagire il cloro sul fosfuro d'idrogeno.

Il cloro messo in contatto con acqua e ossido di mercurio, produce cloruro di mercurio e acido ipocloroso, formato dall'unione dell'ossigeno e del cloro:

$$HgO + 2Cl = HgCl + ClO.$$

Quando si fa reagire il cloro sopra un alcali diluito, come sarebbe la potassa, ha luogo una reazione analoga; ma l'acido, invece di restar libero, si unisce all'eccesso d'alcali per produrre un ipoclorito:

$$2KO + 2Cl = KCl + KO,ClO.$$

Se la soluzione di potassa è calda, o se, in seguito alla sua concentrazione può prodursi una elevazione di temperatura, l' ipoclorito si trasforma

in clorato; si ottiene allora dalla reazione succeduta cloruro di potassio e clorato di potassa:

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5.$$

Quest'ultimo metodo può impiegarsi per ottenere il clorato di potassa, destinato alla preparazione dell'ossigeno.

Il cloro può anche combinarsi con parecchi corpi composti. Dei volumi uguali di cloro e di acido solforoso secchi, esposti in una bottiglia ai raggi diretti del sole, danno l'acido *clorosolforico*. Volumi eguali di cloro e di ossido di carbonio si combinano sotto l'influenza dei raggi solari per produrre l'acido *clorossicarbonico*. Il cloro si combina pure coll' etilene (C^4H^4) e dà $C^4H^4Cl^2$, composto conosciuto sotto il nome di *liquore degli olandesi*. Il cloro ha un'azione energica sulle materie organiche idrogenate; perciò quando s'immerge una carta impregnata di essenza di trementina in una bottiglia di cloro, ha luogo l'infiammazione spontanea dell' essenza, con formazione di acido cloridrico e di nerofumo.

Il cloro, impadronendosi dell'idrogeno, può in un certo numero di casi sostituirlo da equivalente a equivalente.

Vediamone alcuni esempi:

1.° Se si è fatto reagire con molta lentezza il cloro secco sul protocarburo di idrogeno (C^2H^4) sotto l' influenza dei raggi solari, l'equivalente di cloro prende 1 equivalente d' idrogeno per formare l'acido cloridrico, e un altro equivalente di cloro si sostituisce all'equivalente di idrogeno asportato:

$$C^2H^4 + 2Cl = HCl + C^2H^3Cl.$$

Prolungando l'azione del cloro, si possono parimenti spostare successivamente tutti gli equivalenti d' idrogeno e ottenere i corpi

$C^2H^2Cl^2$, C^2HCl^3 (*cloroformio*) e C^2Cl^4 (*bicloruro di carbonio*)

i quali non differiscono dal protocarburo d' idrogeno che per la sostituzione del cloro all' idrogeno.

2.° Facendo agire il cloro sul liquore degli olandesi ($C^4H^4Cl^2$), Regnault potè ottenere, colla sostituzione del cloro coll' idrogeno, i composti

$C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$, C^4HCl^5, e finalmente C^4Cl^6 (*sesquicloruro di carbonio*).

Tutti questi corpi hanno delle densità di vapore corrispondenti a 4 volumi.

Osservazione. — Questi corpi, trattati con una soluzione alcoolica di potassa, danno cloruro di potassio, acqua, ed i composti:

C^4H^3Cl, $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3 e C^4Cl^4 (*protocloruro di carbonio*),

i quali non differiscono dal bicarburo d'idrogeno o etilene che per la sostituzione del cloro all'idrogeno. La chimica organica presenta un gran numero di esempi in cui il cloro si sostituisce in questo modo all'idrogeno.

Il *cloro* si trova in natura combinato coi metalli; lo s'incontra sopratutto allo stato di *cloruro di sodio*, chiamato *sal gemma* quando lo si estrae dal seno della terra, e *sal marino* quando lo si ottiene dall'acqua del mare. Per preparare il cloro, si fa uso anche del metodo impiegato da Scheele, vale a dire trattando il *perossido di manganese*, MnO^2, coll'*acido cloridrico*, HCl. L'equazione seguente rappresenta la reazione:

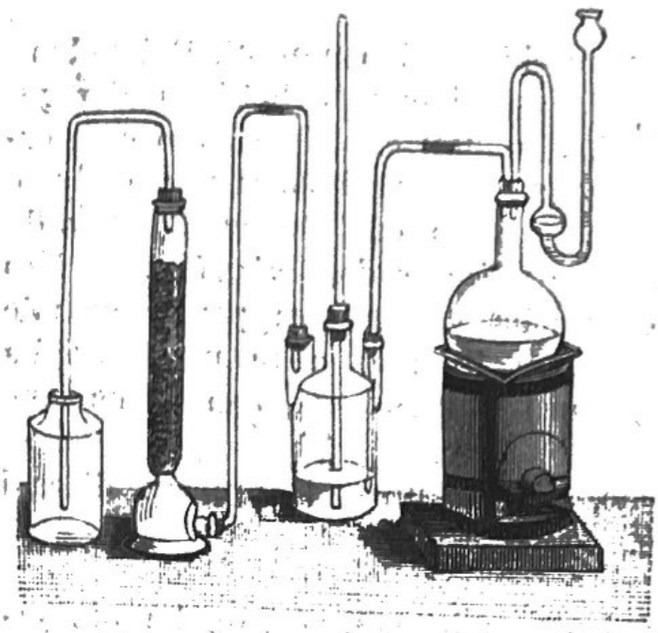


Fig. 100. — PREPARAZIONE DEL CLORO.

$$MnO^2 + 2HCl = 2HO + MnCl + Cl.$$

È il processo generalmente seguito; ma quando non si possiede dell'acido cloridico, si ricorre al *cloruro di sodio*, più comune, ed all'*acido solforico idrato*, che colla loro azione reciproca producono acido cloridrico e solfato di soda; se dunque a questo miscuglio si aggiunge il *perossido di manganese* è esattamente come se si impiegasse l'acido cloridrico, che si produce e agisce di mano in mano che si forma, e se si impiegano le quantità volute dalla teoria, si ottiene tutto il cloro senza produzione di cloruro di manganese. L'equazione è:

$$NaCl + 2(SO^3,HO) + MnO^2 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Cl.$$

Per fare l'operazione (fig. 100), s'introduce il biossido o il perossido di manganese, solo o misto con sale marino, in un pallone dal collo del quale partono due tubi; l'uno a foggia di S, a palla, serve per versare l'acido e come tubo di sicurezza; l'altro, piegato a due angoli retti, è destinato a condurre il gas dal pallone in fondo ad una bottiglia a due tubulature contenenti un po' di acqua che deve servire a lavare il gas, ed a trattenere i vapori di acido cloridrico che potrebbero venire trascinati. Al collo, si mette un tubo di sicurezza diritto, pescante un po' nell'acqua; alla seconda tubulatura si adatta un tubo comunicante con un altro più largo pieno di cloruro di calce fuso per disseccarlo, e di là il gas passa per un tubo verticale nella bottiglia destinata a raccoglierlo.

Grazie alla sua densità, il cloro resta in fondo alla bottiglia, sollevando a poco a poco l'aria, la quale, più leggera, esce dall'apertura; quando, dal colore, si giudica che la bottiglia sia piena di cloro, si ritira dolcemente il tubo e la si tappa. Non si può ricevere il cloro sul mercurio come si fa con tutti i gas secchi, perchè attacca questo metallo formando con esso un cloruro. Se non è necessario di avere il gas secco, lo si raccoglie sopra l'acqua salata, che ne discioglie meno dell'acqua ordinaria.

Allo stato gasoso, o sciolto nell'acqua, il *cloro*, messo in contatto con materie coloranti vegetali o animali, qualunque sia la loro tinta, chiara o scura,

distrugge immediatamente queste materie e le sostituisce con una tinta gialla. Berthollet fu il primo a concepire l'idea di usufruire questa proprietà del cloro, applicandola all' imbianchimento dei tessuti.

Le materie coloranti contengono l' *idrogeno* fra i loro principii costitutivi;

Fig. 101. — Le lavandaje che si vedono a Parigi lavare sui battelli.

ora, noi conosciamo la grande affinità del cloro per l'idrogeno; una volta private di questo corpo, le materie coloranti si trovano dunque trasformate in nuovi composti, i quali non sono più colorati, o per lo meno non conservano altro che una debole tinta giallastra. È dunque col privare i colori del loro idrogeno, che il cloro li distrugge istantaneamente. La formazione

di molto acido cloridrico dopo la reazione del cloro su una materia organica colorata è ormai provata. La cosa si può facilmente riconoscere introducendo un mazzetto di fili tinti di rosso e di azzurro in una campana piena di cloro gasoso umido; dopo il loro scoloramento questi fili sono molto acidi al gusto, e l'acqua permette di estrarre da essi una notevole quantità di acido cloridrico.

Berthollet impiegava il cloro allo stato di soluzione; oggi si preferisce il *cloruro di calce*, il cui principio utile è l'*ipoclorito di calce* CaO,ClO: l'acido di questo sale, reso libero dall'acido carbonico o da qualunque altro acido, agisce ad un tempo col suo ossigeno e col suo cloro. Il cloruro di calce si impiega per scolorare gli stracci destinati a formare la pasta della carta, per pulire le vecchie incisioni, togliere le macchie d'inchiostro sui libri, ecc.

A cagione della sua grande affinità per l'idrogeno il cloro distrugge parimente le materie odoranti, i germi putridi, i miasmi deleteri sparsi nella atmosfera. Hallé, dotto medico, fu il primo a segnalare nel 1785 la proprietà antisettica del cloro. Nel 1791, Fourcroy lo raccomandò come proprio a disinfettare i cimiteri, gli avelli funerari, le sale anatomiche, le stalle in caso di epizoozia, a distruggere i virus contagiosi, ecc. Ma chi rese veramente popolare questo mezzo di ricondurre l'aria viziata alla sua primitiva purezza fu Guyton di Morveau.

Il cloro, preparato in una debole luce artificiale, può restare indefinitamente in contatto con un volume uguale d'idrogeno senza combinarsi con esso, purchè il miscuglio sia tenuto nell'oscurità, ma se il cloro fu preventivamente esposto alcun tempo ai raggi solari, dopo l'insolazione è atto a combinarsi coll'idrogeno anche nell'oscurità. Inoltre il cloro che ha subito l'azione del sole, cioè il cloro insolato, svolge maggior calore del cloro non insolato, quando agisce, a parità di circostanze, sopra una soluzione concentrata di potassa. Vi è dunque uno stato *allotropico* del cloro determinato dall'azione della luce.

Composti del cloro. — Il *cloro* forma coll'ossigeno cinque composti che verificano la legge dei rapporti semplici e sono:

L'acido ipocloroso . . . . . ClO
» cloroso . . . . . ClO^3
» ipoclorico . . . . . ClO^4
» clorico . . . . . ClO^5
» perclorico . . . . . ClO^7

Tutti questi composti si decompongono facilmente col calore; un repentino inalzamento di temperatura li decompone tutti con esplosione in cloro e ossigeno. La facilità colla quale si distruggono fa di questi corpi degli ossidanti molto energici.

Acido ipocloroso ($ClO = 43,5$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 2,977$). — Quest'acido tanto notevole per l'ufficio che compie nell'imbianchimento dei tessuti, fu scoperto da Balard nel 1834. È un liquido rosso cupo, di odore penetrantissimo, che ricorda al tempo stesso quello del cloro e del jodio; si volatilizza a $+20^\circ$ producendo un vapore rossastro: è decomposto dal calore

producendo spesso detonazione; il suo vapore è solubilissimo nell'acqua che ne riceve per 200 volte il suo volume e si colora in giallo carico, distrugge istantaneamente i colori vegetali, attacca fortemente la pelle. L'acido clorventa libero, e l'ossigeno dell' uno si unisce all'idrogeno dell'altro per formare acqua:

$$Aq + ClO + HCl = Aq + 2Cl + HO.$$

L'acido ipocloroso agisce sulle materie organiche coloranti e altre col suo cloro e col suo ossigeno: è dunque un corpo ossidante. Molti corpi che hanno affinità per l'ossigeno, il fosforo, l'arsenico, l'idrogeno, l' ammoniaca, lo decompongono talvolta producendo violenta detonazione.

Per ottenere l'*acido ipocloroso*, s'introduce in una bottiglia a tappo smerigliato, piena di cloro gasoso, l'ossido rosso di mercurio macinato finissimo e misto con acqua; si tappa la bottiglia e si agita: di tanto in tanto bisogna stapparla per dar passaggio all'aria, altrimenti essendo il gas assorbito interamente, vi è pericolo che la bottiglia si spezzi per la pressione atmosferica, o per lo meno che il turacciolo vi si conficchi dentro sì fortemente che non sia più possibile stapparla; si agita finchè il gas sia completamente scolorato. L'ossido rosso di mercurio si deve mettere in eccesso, senza di che si formerebbe un *cloruro di mercurio* solubile, ciò che bisogna evitare; allora si forma un *ossicloruro*, cioè una combinazione di ossido e di mercurio insolubile nell'acqua, la quale non ritiene che l'*acido ipocloroso* prodotto; si decanta il liquido per distillarlo nel vuoto a bagnomaria a $+15°$:

$$Aq + 2Cl + 2HgO = (HgO,HgCl) + ClO + Aq.$$

La soluzione di *acido ipocloroso* è costantemente impiegata nei laboratorii come ossidante energico. Nell' industria il cloro sarebbe difficile a conservarsi e trasportarsi, sia in istato libero, sia disciolto nell'acqua; perciò lo si è surrogato per l'imbianchimento, cogli *ipocloriti alcalini* o *alcalino terrosi*, i quali, scomponendosi sotto l'influenza degli acidi, anche debolissimi, come sarebbe l'acido carbonico, abbandonano l'*acido ipocloroso*, dotato dello stesso potere scolorante del cloro che ha servito a produrlo.

Gli ipocloriti non han bisogno di essere puri; essi sono sempre misti col cloruro corrispondente; si chiamano volgarmente *cloruri di potassa, di soda, di calce*. Questi *cloruri* si ottengono facendo passare, sino a saturazione, una corrente di cloro gasoso in una soluzione diluita di potassa, di soda o di latte di calce. Il cloro è prodotto nell'apparecchio ordinario; lo si lava prima di condurlo nella soluzione alcalina che deve assorbirlo. Questa è collocata indifferentemente nell'una o nell'altra delle vasche che si adoprano per aver la soluzione acquosa di cloro. Per il *cloruro di potassa*, si satura di cloro una soluzione di 7 parti di carbonato di potassa in 100 parti di acqua. Per il *cloruro di soda*, invece, si sciolgono 20 parti di carbonato di soda cristallizzato in 20 parti d'acqua. Per il *cloruro di calce*, si stempera nel-

l'acqua della vasca, della calce ridotta in polvere fina, 1 parte per 50 parti d'acqua, e si ha cura di far giungere il cloro assai lentamente, arrestandone lo svolgimento molto prima che la calce sia disciolta. Per mantenere costantemente la calce in sospensione nell'acqua, si chiude nella vasca un agitatore di legno; altrimenti, siccome la calce si deposita in fondo alla vasca, la soluzione debole sopranuotante sarebbe prontamente saturata di cloro e il gas sfuggirebbe dall'apparecchio senz'avere agito. Il liquido saturato è tirato chiaro; segna 9° all'areometro; lo si chiude in grandi giarre di gres, che si ha cura di conservare in luogo fresco. Più sovente però si prepara il *cloruro di calce* allo stato solido, perchè in quello stato si conserva meglio ed è più trasportabile. Si fa allora giungere il cloro in mezzo alla calce bagnata o spenta. Questa si satura di cloro conservando la sua forma.

$$2CaO + 2Cl = CaCl + CaO,ClO.$$

La calce che riceve maggior quantità di cloro è quella che fu bagnata con acqua bastante per far crescere più di un terzo il suo peso.

La fabbricazione dei *cloruri scoloranti*, dice G. Girardin, è ormai molto estesa; poichè essi non solo sostituiscono il cloro nei casi di disinfezione e per gli usi medicinali, ma sopratutto nell'imbianchimento dei tessuti. L'epoca precisa della scoperta degli *ipocloriti* è incerta. Nel 1789 il *cloruro di potassa* era già usato nell'imbianchimento, e l'*acqua clorata* era conosciuta in Francia sotto il nome di *acqua di Javel*, nome d'un paesello dei dintorni di Parigi, dove pare che da principio si fabbricasse. La sua preparazione, tenuta segreta un pezzo dai manifatturieri, fu poi insegnata da Berthollet. Questo cloruro è impiegato di preferenza nelle famiglie, e si dice che le lavandaje che si vedono a Parigi lavare sui battelli in mezzo alla Senna ne facciano abuso, per risparmiare la fatica del battitojo (fig. 101 a pag. 225). L'*acqua di Javel (clorata)* è talvolta tinta in colore di rosa, colore che non le è proprio, ma le viene da alcune gocce del liquido che resta nei palloni dove si prepara il cloro. La formola dell'*acqua clorata* è:

$$2KO + 2Cl = KCl + KO,ClO.$$

Torneremo su questa preparazione parlando della *potassa*.

Acido cloroso ($ClO^3 = 59,5$ *densità* $= 2,646$). — Quest'acido è un gas giallo ed ha l'odore del cloro. Fu liquefatto in un miscuglio di acido carbonico solido e di etere; si scompone esplodendo a 57°; l'acqua ne scioglie 5 volumi alla temperatura ordinaria, e questa soluzione scolora il tornasole. Lo si ottiene togliendo due equivalenti di ossigeno all'acido clorico. A tal uopo si scalda a bagnomaria un miscuglio di 15 grammi d'acido arsenioso con 20 grammi di clorato di potassa finamente polverizzato e misto quindi con 60 grammi di acido azotico puro e 30 grammi d'acqua. L'acido arsenioso passa allo stato di acido arsenico riducendo l'acido azotico allo stato di acido azotoso; s'impadronisce quindi della potassa del clorato e mette in libertà l'acido clorico. Quest'acido cede allora due equivalenti di ossigeno al-

l'acido azotoso che ritorna allo stato di acido azotico; l'acido cloroso formato si svolge:

$$KO,ClO^5 + AsO^3 + AzO^5,HO = KO,AsO^5 + AzO^5,HO + ClO^3.$$

Fig. 102. — Quei tumori chiamati gozzi si sviluppano sotto influenze ancora poco conosciute.

Acido ipoclorico ($ClO^4 = 67,5$; *in volume* $= 4$; *densità del suo vapore* $= 2,315$). — Quest'acido, del resto senz'alcun uso, è un liquido di un colore rosso cupo producente vapori giallo verdastri più scuri del cloro; ha odore fortissimo che ricorda quello del cloro e dello zucchero tosto. Lo si ottiene scaldando molto lentamente, in un bagnomaria la cui temperatura non passi

mai 30°, un miscuglio di *clorato di potassa fuso* e di *acido solforico*. La equazione seguente dà la teoria della reazione:

$$3(KOClO^5) + 3(SO^3HO) = 3(KO,SO^3) + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

Infatti,

$$3ClO^5 = Cl^3O^{15} \text{ e } ClO^7 + 2ClO^4 \text{ ovvero } Cl^2O^8 = Cl^3O^{15}.$$

Acido clorico ($ClO^5,HO = 84,5$). — Questo acido, isolato per la prima volta da Gay-Lussac che lo estrasse dai clorati scoperti da Berthollet, è un liquido incoloro, alquanto oleaginoso, inodoro, solubilissimo nell' acqua; ha una reazione acida molto pronunziata, e non distrugge i colori vegetali. Non trova alcun uso nelle arti, ed è raramente impiegato nei laboratori quando è puro. Lo si ottiene decomponendo il *clorato di barite* coll' acido solforico, il quale forma colla barite una combinazione insolubile che indi si separa per mezzo della filtrazione; il liquore filtrato contiene l'acido clorico disciolto in una quantità piuttosto grande di acqua, ch''è impossibile far evaporare col calore. Bisogna aver cura di aggiungere al clorato di barite soltanto la quantità di acido solforico strettamente necessaria per saturare la barite. Ecco l'equazione della reazione:

$$BaO,ClO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + ClO^5,HO.$$

Acido perclorico ($ClO^7,HO = 91,5$; *densità a 15°,5* $= 1,782$). — L'*acido perclorico* è anch'esso un acido senza importanza nelle arti, ma serve nei laboratori per separare la potassa dai suoi sali, essendo il perclorato quasi insolubile a freddo. È un liquido senza colore e molto avido di acqua, il più instabile di tutti gli acidi del cloro. Anidro, è solido e cristallizzato, solubilissimo nell' acqua, inodoro, acidissimo. Lo si prepara decomponendo in una piccola storta di vetro il *perclorato di potassa* coll'*acido solforico* idrato. Si scalda leggermente, e l'*acido perclorico* distilla; si condensano i vapori in un pallone tubulato raffreddato, nel collo del quale penetra quello della storta:

$$KO,ClO^7 + 2(SO^3HO) = KO,HO,2SO^3 + ClO,HO.$$

Acido cloridrico ($HCl = 36,5$; *in volume* $= 4$; *densità* $= 1,247$). — Il *cloro* non forma coll' idrogeno che l'*acido cloridrico*. Questo acido, conosciuto molto anticamente, ma studiato soltanto da Priestley, e detto *spirito di sale*, *acido marino*, *acido muriatico*, s'incontra allo stato libero tra i gas che si svolgono dai vulcani e dalle acque stagnanti vicine a quelli. È un gas incoloro, di odore piccante che provoca fortemente la tosse; spande densi fumi bianchi nell'aria, di cui condensa il vapor acqueo. Si liquefa sotto una pressione di 40 atmosfere a $+10°$, o a $-80°$ sotto la pressione ordinaria, e allora si presenta come un liquido incoloro, se venne preparato con acido solforico e sal marino perfettamente puri; altrimenti è più o meno colorato in giallo per la presenza di materie organiche.

È improprio alla combustione ed alla respirazione. L'acqua ne scioglie 464 volte il suo volume alla temperatura di 9°. Non si può raccoglierlo che sul mercurio che non ha azione alcuna sopra di esso.

Questa solubilità si opera così rapidamente, che se si mette in contatto l'acqua con un provino pieno d'acido cloridrico, essa vi penetra come nel vuoto, ed il vaso è rotto. In conseguenza dell'affinità esistente fra l'acqua e l'acido cloridrico, affinità che è la causa dei vapori che produce il gas al contatto dell'aria, quest'unione fra i due corpi è una combinazione intima che distilla senza decomporsi, e la cui densità è 1,094. Allorchè l'acqua ne è satura, lo si chiama *acido fumante;* la sua densità è allora 1,21. Molti metalli decompongono l'acido cloridrico: fra questi il potassio, il jodio e qualche altro, così subitaneamente, che vi ha accensione; il ferro, lo zinco, lo stagno lo decompongono pure a freddo, ma più tranquillamente. In tutti i casi, il metallo s'impadronisce del cloro, l'idrogeno è messo in libertà. Il piombo, il mercurio, l'argento, l'oro, il platino ed i metalli che accompagnano quest'ultimo, si può quasi dire che non lo decompongono.

È un acido immensamente corrosivo: arrossa fortemente la tintura di tornasole. Al contatto dell'aria umida, spande densi fumi dovuti al fatto che il gas, impadronendosi del vapore acqueo esistente nell'atmosfera, forma con esso un composto che possiede una forza elastica debolissima e che per conseguenza si condensa sotto forma di nebbia.

Gli usi dell'*acido cloridrico* sono numerosi. Allo stato di purezza, è uno dei reagenti più impiegati nei laboratorii, per determinare il valore reale dell'ossido di manganese del commercio, per riconoscere la presenza dell'argento, del sottossido di mercurio, del piombo, del ferro, per dosare l'ammoniaca e quindi l'azoto, ecc.

In medicina lo si adopera qualche volta invece della farina di senape pei bagni ai piedi, e come escarotico per bruciare le false membrane del crup e dell'angina cotennosa.

L'industria lo utilizza per la fabbricazione del cloro e degli ipocloriti scoloranti, per la preparazione del sale ammoniaco e del cloruro di stagno, per isolare la gelatina dalle ossa, e per ottenere degli acidi volatili, come l'acido carbonico e l'acido solfidrico; per toglier via il perossido di ferro che si trova sulle tele di cotone, per far sparire le incrostazioni che si formano nei condotti della distribuzione delle acque calcari, per pulire i muri degli edifici anneriti dal tempo. Quest'ultima applicazione, dovuta a Chevallier, è il mezzo più economico e conveniente.

A tal uopo, si leva prima di tutto la polvere con una spazzola. Si lava in seguito il muro con acqua pura, mediante acqua acidulata con acido cloridrico, nelle proporzioni di grammi 32 d'acido per litro d'acqua, e si dà termine all'operazione lavando nuovamente con acqua pura. Questo modo di operare rende alla pietra il suo colore naturale e presenta sul pulimento per raschiatura, un'economia di cinque sesti della spesa.

Per preparare l'*acido cloridrico,* si mette in un pallone di vetro del *cloruro di sodio* o sale marino, nella proporzione di 3 parti di sale calcinato, 3 parti d'acido solforico allungato con una parte d'acqua. Un tubo ricurvo parte dal pallone e si dilunga fin sotto le campane piene di mercurio, ove si raccoglie

l'acido. Quando si vuole averne una dissoluzione, si fa uso dell'*apparecchio di Woulff*, le cui bottiglie racchiudono tant'acqua quanto è il sale marino che si impiega.

Industrialmente, si fa uso di due sorta di apparecchi; i *cilindri*, ed i *forni* o *bastringhe*.

Nel primo metodo, dei grandi cilindri di ghisa *A* (fig. 103) sono disposti per pajo in un fornello di mattoni. Questi cilindri hanno $1^m,65$ di lunghezza sopra $0^m,50$ di diametro, e $0^m,03$ di spessore.

Essi sono chiusi alle due estremità da otturatori pure di ghisa *f'*, imboccanti una cavità circolare che si luta con argilla. Ciascun otturatore è munito di un tubo: quello dinanzi, *d*, permette di collocarvi un imbuto *e*, per l'introduzione dell'acido, quando il cilindro ha ricevuto la sua carica di sale; l'altro tubo, *o*, riceve un'allunga *a* di gres lutata con diligenza e comunicante, per mezzo del tubo di gres *b*, con una serie di grandi bottiglie di gres

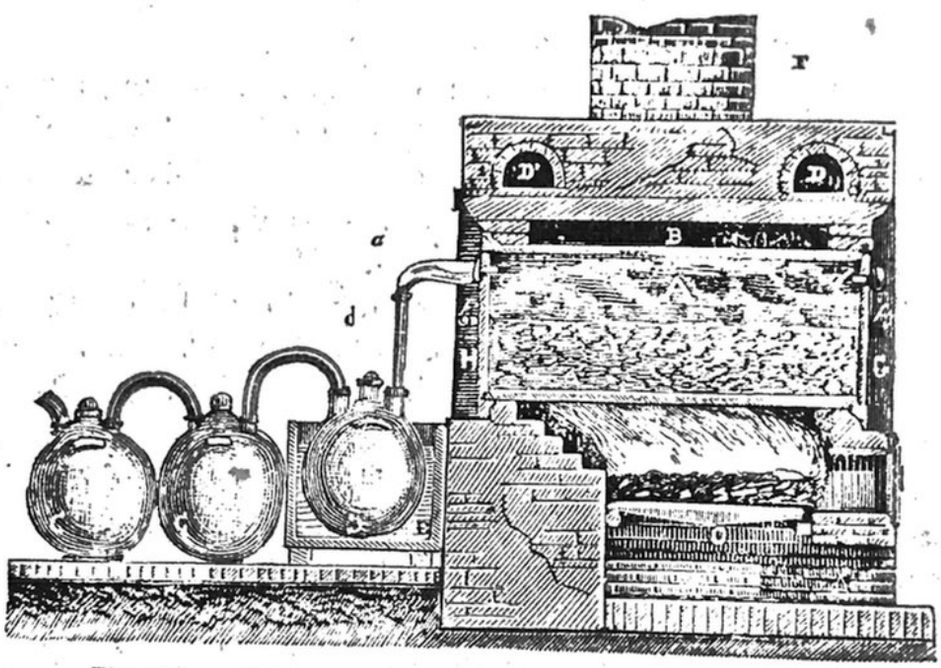


Fig. 103. — Fabbricazione dell'acido cloridrico nei cilindri.

per metà piene d'acqua *C,C',C'',C'''*. Queste bottiglie sono collegate fra loro per mezzo di tubi curvi di gres *c*; esse hanno tutte al basso un robinetto di piombo per l'estrazione dell'acido. Allo scopo di meglio condensare i vapori, si moltiplicano queste bottiglie più che si può, la prima di cadauna serie è immersa in una tinozza *E* piena d'acqua, e l'ultima porta un tubo che va a metter capo in un camino, il cui tiraggio è energico. In ciascun cilindro si mettono 160 chilogrammi di sale, e 130 chilogrammi di acido solforico a 66° gradi.

Operando in questa guisa si ottengono 208 chilogrammi di acido liquido a 22 o 23 gradi all'areometro di Beaumé, il che corrisponde press' a poco a 62 chilogrammi d'acido gasoso.

Nel metodo dei *forni* o *bastringhe*, i forni costruiti in mattoni refrattarii (fig. 105) sono meno attaccabili dei cilindri, e permettono d'impiegare l'acido solforico a 50° tale quale si estrae dalle *camere di piombo*. Il sale marino è posto in *A* entro una bacinella di piombo che ricopre il pavimento del

forno; vi si versa l'acido necessario, e si chiude l'apertura dalla quale queste materie sono state introdotte. La reazione è mantenuta ed attivata col soccorso del calore della fiamma, la quale, dopo avere, passando in *FG*, riscaldata la vôlta del forno, arriva in *H*, *I*, sotto il pavimento, poi in *K*, *L*, per

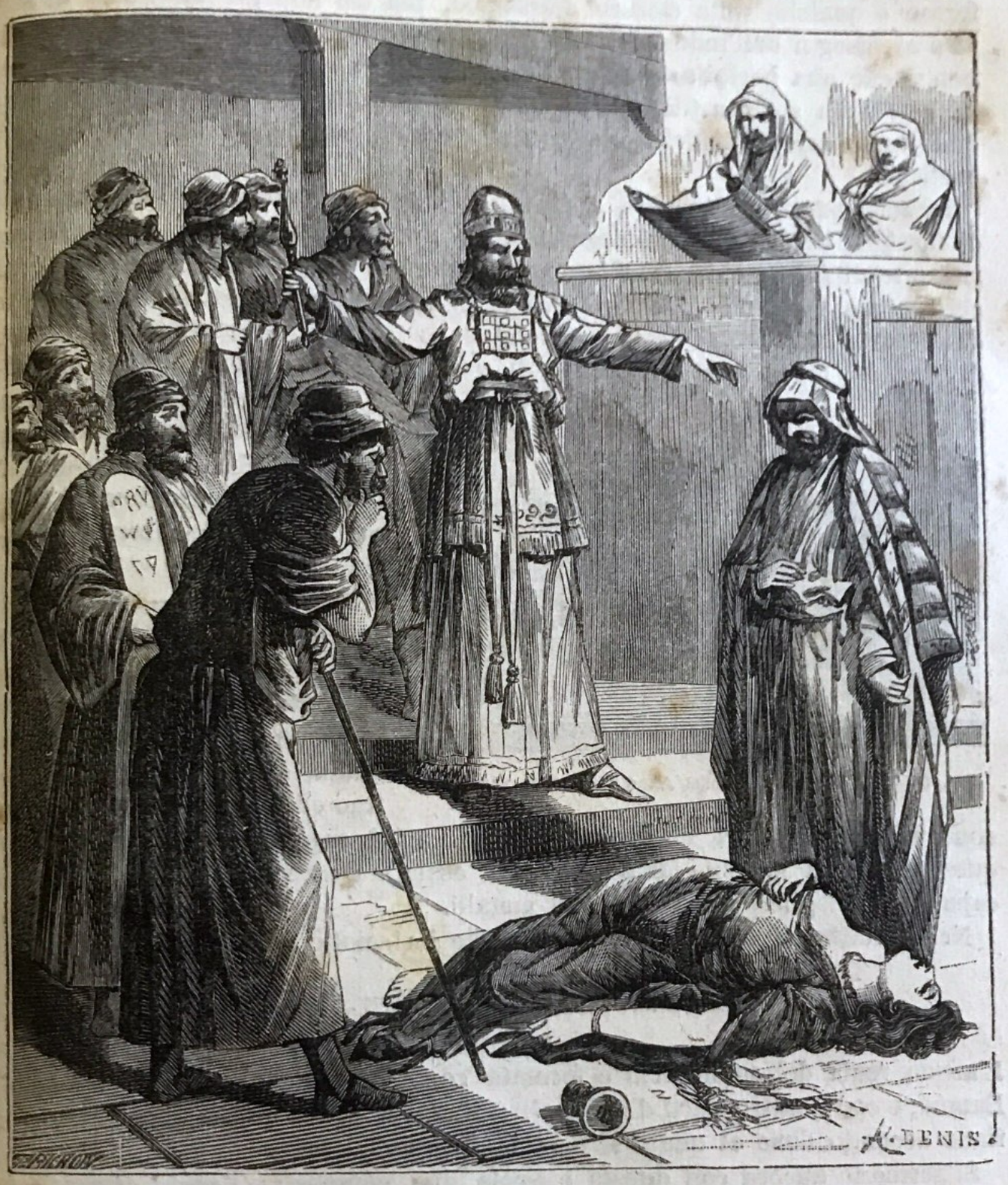


Fig. 104. — Le acque amare, che, presso gli Ebrei, il sacerdote faceva bere alla donna adultera.

sfuggire dal camino *M*. L'acido cloridrico prodotto si sprigiona da *C* e va a condensarsi nelle bottiglie. Quando lo svolgimento cessa, col mezzo di una paletta, si fa passare la massa nel primo compartimento *B*, e si rimette in *A* una nuova carica. La reazione termina di compirsi in *B*, sotto l'influenza dell'alta temperatura della fiamma, mentre un nuovo attacco si produce in *A*.

Qualunque siasi il sistema di produzione impiegato, l'acido raccolto è più o meno colorato in giallo dal percloruro di ferro che si forma per effetto dell'azione del gas sui cilindri di ghisa nei quali si produce. Di più, oltre al percloruro di ferro summenzionato, esso contiene acido solforico, acido solforoso e qualche volta cloruro d'arsenico, ma ciò non gli impedisce di servire ai bisogni dell'industria. Del resto, la fabbricazione dell'acido cloridrico non è che una parte accessoria di un'operazione più importante, la preparazione della soda artificiale, di maniera che, in molte fabbriche, si produce tanto acido cloridrico che non si prende nemmanco la pena di raccoglierlo.

In certi paesi, ad Amiens, a Chauny (Aisne), a Salindres (Gard) in luogo di bottiglie di gres, si impiegano delle grandi torricelle in pietra silicea riempite di coke; chiuse nella parte superiore dalla quale arriva l'acqua che sgorga dividendosi in forma di pioggia, mentre il gas cloridrico arriva dalla parte inferiore. Queste torricelle sono sovente sovraposte in numero di due, in guisa che l'eccedente di gas, che ha servito a produrre dell'*acido forte*, sia condotto in una di esse, per mezzo di un tubo di gres, al basso dell'altra, e possa sciogliervisi completamente producendo un acido debole.

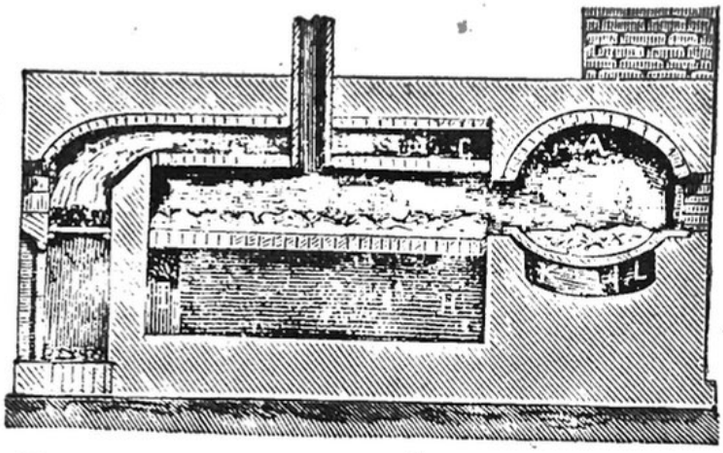


Fig. 105 — Fabbricazione dell'acido cloridrico nei forni.

Acqua regia. — Quando l'*acido azotico* e l'*acido cloridrico* puri ed incolori, vengono messi in contatto, la miscela cambia immediatamente, diviene gialla, e scioglie l'oro, il platino ed i metalli analoghi, che sono inattaccabili da ciascuno di questi acidi separatamente. Si è dato a questa miscela il nome di *acqua regia*, ossia *acqua reale*, perchè è la sola capace di sciogliere l'oro, il re dei metalli.

Nel contatto, si è formato del cloro che ha sciolto il metallo:

$$AzO^5,HO + HCl = AzO^4 + Cl + 2HO.$$

L'acqua regia del commercio è formata con una parte d'*acido azotico* a 35° Baumé, e con quattro parti d'*acido cloridrico* a 22°: ma queste proporzioni variano secondo l'uso al quale si destina il liquido.

Si formano ancora con questa miscela due composti: l'*acido cloroazotoso* (AzO^2Cl) e l'*acido cloroipoazotico* (AzO^2Cl^2).

Bromo ($Br = 80$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 2,996$). — Il *cloro*, il *bromo* ed il *jodio* presentano fra essi tali similitudini che, conoscendo il cloro ed i suoi composti, si può dire di conoscere anche quelli del bromo e del jodio.

Questi corpi in natura si trovano sempre accompagnati l'uno cogli altri, ed è principalmente nelle acque del mare ch'essi sono sparsi allo stato di cloruro, bromuro, o joduro di metalli alcalini. Essi hanno un odore co-

mune, forte, caratteristico, più piccante nel bromo, medio nel cloro, più debole nel jodio. Essi hanno tutti e tre un'alta affinità coi metalli; formano degli idracidi coll'idrogeno; hanno poca affinità per l'ossigeno, col quale essi costituiscono dei composti rimarchevoli per la loro poca stabilità. Essi si sostituiscono mutuamente nei composti, senza alterarne nè la forma cristallina, nè la costituzione chimica.

Il *bromo* è un liquido bruno rosso, il nome del quale venne da una parola greca significante *fetidità;* esso è estremamente velenoso, una gocciola cadendo sulla pelle vi produce l'effetto della scottatura, che non si può evitare nemmeno lavando immediatamente con acqua abbondante; laonde i suoi soli vapori perforerebbero immediatamente i polmoni. È poco solubile nell'acqua e la colorisce; come il cloro, distrugge le materie coloranti, ma con minore energia.

Il bromo si ricava sempre dalle acque madri degli stagni salati, ove esso è combinato col *magnesio*. Si fa passare una corrente di cloro fino a che il liquido abbia preso una tinta gialla; vi si aggiunge allora dell'*etere;* si agita vivamente tenendo il vaso turato. L'etere scioglie il bromo; e siccome la dissoluzione eterea è più leggiera dell'acqua madre, essa monta al disopra ed è colorata in rosso giacinto. Dopo aver separati i due liquidi colla decantazione, si toglie il bromo dalla dissoluzione eterea mediante potassa caustica, il che produce del *bromato di potassa* e del *bromuro di potassio* che si depositano. La miscela delle due combinazioni saline deve essere scaldata al rosso per decomporre il bromato che perde il suo ossigeno e si trasforma in bromuro. Si polverizza la massa salina, la si mescola con *biossido di manganese* in polvere; la si introduce in una storta tubulata di vetro, che vien adattata ad un tubo ad U affilato alla sua estremità, e che è posto in un vaso per esservi raffreddato da una corrente d'acqua; vi si aggiunge allora, dalla tubulatura della storta, dell'*acido solforico* in quantità conveniente, e si riscalda leggermente.

Il bromo non tarda a sprigionarsi sotto forma di vapori rossi, che si condensano nel tubo recipiente insieme a vapore acqueo, il quale condensandosi esso pure, ritiene in dissoluzione il *cloruro di bromo* che ha potuto prodursi; il bromo si deposita al disotto. Quando l'operazione è terminata, si separano i due liquidi, e si distilla il bromo sopra del *cloruro di calcio* in polvere, col quale lo si lascia in contatto durante qualche tempo per trattenere l'acqua.

Le due reazioni sono spiegate da queste equazioni:

$$MgBr + Cl = MgCl + Br;$$
$$6Br + 6KO = 5KBr + KO,BrO^5;$$
$$KBr + MnO^2 + 2(SO^3,HO) = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Sebbene il prezzo del bromo sia molto alto, nel 1870, la produzione si è elevata a 57 000 chilogrammi; se ne consumano quantità molto rilevanti per la preparazione delle prove fotografiche. È col suo intervento e con quello del jodio che si è riusciti a fissare così rapidamente le imagini. Esso serve pure alla fabbricazione di certi colori del catrame, come il *blu di Hofmann*

e l'*alizarina artificiale*, preparata coll'*antracene;* inoltre è molto adoperato nelle ricerche di chimica organica. I medici ricorrono assai di frequente all'impiego del *bromuro di potassio* per la cura delle malattie scrofolose, del crup, dell'angina cotennosa, ecc. Si è riconosciuto altresì che il bromo possiede la proprietà di annientare l'azione tossica del *curare,* veleno terribile dei selvaggi dell'America meridionale. Durante la guerra degli Stati Uniti d'America, lo si è adoperato negli ospitali come disinfettante.

Composti del bromo. — Non si conoscono ancora che tre composti ossigenati del bromo ed un composto idrogenato; sono:

Acido ipobromoso	BrO ,HO = 86,3.
Acido bromico	BrO^5,HO = 118,3.
Acido iperbromico	BrO^7,HO = 144,3.
Acido bromidrico	HBr ,HO = 79,3.

Questi acidi non hanno nessun uso.

Jodio (Io = *127; in volume = 2; densità = 4,95; del suo vapore = 8,716*). — La scoperta di questo corpo forma epoca nella scienza; perchè applicazioni della più alta importanza per l'umanità ne sono la conseguenza. Si sa di quei tumori deformi e spesso assai considerevoli, chiamati *gozzi*, che, specialmente nei paesi di montagna, si sviluppano sotto influenze ancora poco conosciute (fig. 102 a pag. 229). Sin dal XIII secolo, si cercava di combatterli, ma quasi infruttuosamente colla *spugna calcinata.* Nel 1819, Coindet, medico di Ginevra, sospettando che la virtù di quel farmaco dovesse dipendere dalla presenza del *jodio,* ebbe la felice idea di esperimentare col jodio stesso; i più maravigliosi risultati confermarono le sue previsioni, ed oggi, l'efficacia di questo corpo è riconosciuta da tutti i medici. Ma l'impiego della *tintura di jodio* esige la massima prudenza, in ragione dell'azione notevole che questo composto esercita sulle glandole; esso le scioglie prontamente, ma talvolta cagiona disordini nell'economia.

Il jodio ed i suoi preparati si applicano pure nella cura delle malattie scrofolose e sifilitiche, dell'idrocele, delle affezioni gottose e tubercolose, delle malattie della pelle, ecc.; è alle sue proprietà che si attribuiscono i buoni effetti dell'olio di fegato di merluzzo e di fegato di razza. Lo si adopera per impedire gli effetti dei veleni attivi, come quelli dei crotali ed il curare. Infine è costantemente adoperato nei laboratorii: la fotografia ne impiega delle grandissime quantità, grazie alla proprietà che possiede il *joduro d'argento,* di essere, come il *cloruro* ed il *bromuro,* attaccabile dalla luce e solubile nell'iposolfito di soda.

Questo corpo, scoperto nel 1811 da Courtois, salnitrajo di Parigi, poi studiato da Davy, e sopratutto da Gay-Lussac, non si trova mai libero, se non nell'aria e in piccolissima quantità; ma esso esiste allo stato di combinazione in molte piante marine. La sua estrazione ha preso da qualche tempo un grande sviluppo. Quest' industria occupa, sulle coste della Bretagna e della Normandia, tre o quattromila famiglie durante una gran parte dell'anno. Essa consiste nel riunire delle alghe per operare l'incenerimento e conseguarne le ceneri. Vedremo più innanzi come si trattano queste ceneri per ricavarne i sali utili.

Per ottenere il jodio e il bromo che si trovano nelle *acque madri*, si comincia col farle bollire, con una piccola quantità d'acido solforico, in una caldaja di ghisa, affine di distruggere tutti i sali estranei (carbonato, solfuri, iposolfiti e solfiti alcalini) che vi si trovano ancora; si lascia raffreddare e depositare il liquido che si spilla poi quando è chiaro.

Si aggiunge acqua bollente perchè la densità del liquido discenda a 25°; lo si introduce in grandi damigiane di gres e vi si fa arrivare una corrente di cloro, affine di decomporre i joduri alcalini, e di mettere il jodio in libertà. La reazione si traduce così:

$$KIo + Cl = KCl + Io.$$

Il liquido, attraversato dalle bolle del cloro, si colora fortemente, si intorbida e lascia infine depositare il jodio sotto forma di polvere nera. Si evita di far passare un eccesso di cloro per non decomporre i *bromuri* e per non produrre del clururo di jodio solubile e volatile.

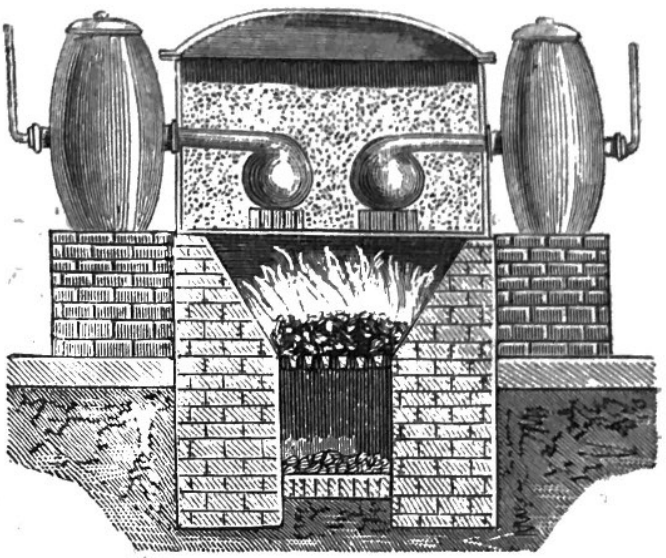


Fig. 106. — PURIFICAZIONE DEL JODIO.

Quando tutto il jodio si è riunito in fondo ai recipienti, e che il liquido galleggiante è chiaro, lo si fa scolare, si lava il deposito a più riprese per decantazione, lo si fa sgocciolare in imbuti di gres, poi lo si fa asciugare sopra fogli di carta senza colla, distesi sopra un denso strato di cenere ammucchiata sopra una cassa. Per ultimo lo si sottomette alla sublimazione in storte di gres (fig. 106), poste in maggiore o minor numero ai due lati d'una gran caldaja di ghisa, riempita di sabbia e disposta sopra un fornello. I vapori di jodio si recano in recipienti di gres a coperchi mobili, ed a falsi fondi, forati da buchi, dai quali sgocciola l'acqua condensata. Questi recipienti sono muniti di tubi, destinati a condurre i vapori di jodio non condensati in una specie di camera, dove si depositano. Si fanno parecchie distillazioni successive prima di togliere i cristalli dai recipienti, e ciò per averli più voluminosi.

Il *jodio* è un corpo solido, di un grigio brunastro, avente l'aspetto metallico; il suo odore, che rassomiglia a quello del cloro e del bromo, è ciò nullameno caratteristico; fonde a $+107°$; entra in ebollizione a $+180°$; ma molto prima di questo termine produce dei vapori di un color viola bellissimo che gli hanno fatto dare il suo nome (dalle parole greche *ion* violetto e *idos* forma).

Questi vapori sono intensissimi, e la loro densità è assai grande, essa sorpassa quella dello stagno e del mercurio, poichè è di 8,716; essi si solidificano colla condensazione sotto forma di cristalli, che sono delle lamine romboidali. Il *jodio* è poco solubile nell'acqua; tuttavia la colora in giallo chiaro;

è più solubile nell'alcool che si colora in bruno, nell'etere, in alcune dissoluzioni di sali, nel cloroformio. Esso non può combinarsi direttamente nè coll'ossigeno, nè coll'idrogeno; nondimeno agisce sulle materie organiche, poichè ingiallisce immediatamente la pelle, ed è velenoso; ma non distrugge che debolmente i colori vegetali. La proprietà caratteristica del jodio è la colorazione turchina che le tracce di questo corpo in dissoluzione nell'acqua, sviluppano alla temperatura ordinaria, al contatto dell' impesatura o *colla* di amido: si produce un composto, il *joduro d'amido* $(C^{12}H^{10}O^{10})^5Io$. La sensibilità di questo reagente è tale che con essa si può scoprire in una dissoluzione, un milionesimo di jodio. Prima del 1814, si è adoperata questa proprietà per commettere una frode assai dannosa. In quell'epoca, l'indaco era molto caro; si colorava dell'amido con jodio, lo si rimetteva in pani macinandolo coll'indaco: non fu difficile riconoscere la frode, quando si poterono concepire dubbii in proposito. Difatti, questo joduro è solubile nell'acqua bollente, e se si filtra il liquido, che è sensibilmente incoloro, esso ridiventa turchino raffreddandosi, cosa che non succede coll'indaco.

Composti del jodio. — L'*acido jodico* ($IoO^5 = 165,3$; *densità 4,869*) si ottiene facendo bollire, con acido solforico allungato il *jodato di barite*, corpo cristallizzato, poco solubile nell'acqua; si concentra coll'evaporazione l'acido ottenuto:

$$BaO,IoO^5 + SO^3,HO = BaO,SO^3 + IoO^5,HO.$$

È un corpo solido, incoloro, inodoro, assai solubile nell'acqua ed anche deliquescente, scoperto da Davy nel 1813 e che non ha nessun uso.

L'*acido iperjodico* ($IoO^7,5HO = 181,3$) in natura non si incontra nè libero nè combinato; lo si ottiene facendo passare una corrente di cloro in una soluzione di jodato di soda alla quale si aggiunge della soda caustica; in modo che vi sia 1 equivalente di jodato, 3 di soda e 2 di cloro; 2 equivalenti di soda perdono i loro 2 equivalenti di ossigeno che si aggiungono all'acido jodico, e i 2 equivalenti di sodio, rimasti liberi, vanno a combinarsi col cloro:

$$NaO,IoO^5 + 3NaO + 2Cl = (NaO)^2,IoO^7 + 2NaCl.$$

È senza uso nelle arti; ma, in ragione della quasi insolubilità del *perjodato basico di soda*, esso può servire nei laboratorii per caratterizzare e separare la soda; se non che, prima di impiegarlo, fa mestieri rendere la soluzione basica, per mezzo della potassa pura.

L'*acido jodidrico* ($HIo = 128$; *in volume* $= 4$; *densità* $= 4,443$) è un gas incoloro, che spande all'aria umida dei fumi abbondanti, perchè si combina col vapore acqueo, come gli *acidi cloridrico* e *bromidrico;* è solubilissimo nell'acqua. Esso forma un *idrato* ($HIo + 11HO$) che bolle a 128°, ed ha per densità 1,07. Questa soluzione si decompone al contatto dell' aria e produce acqua e jodio; nel medesimo tempo essa si tinge in bruno, perchè essa discioglie il jodio messo in libertà; essa poi perde in seguito il suo colore per effetto della precipitazione del jodio stesso, il quale, decomponendosi a poco a poco, forma dei bellissimi cristalli.

L'acido jodidrico è anch'esso di nessun uso.

Fluoro (Fl = *19; in volume* = 2). — Il *fluoro* trovasi in natura combinato col calcio, formando il *fluoruro di calcio* o *spato fluore* o *fluorite*, minerale che cristallizza in cubi ed è comune; il fluoruro di calce fu riscontrato anche nelle ossa degli animali; combinato col sodio e coll'alluminio costituisce un minerale, la *criolite* di cui esistono grandi ammassi in Groenlandia.

Il fluoro allo stato libero ha delle affinità così energiche, che attacca tutti i corpi coi quali si trova in contatto; nè vetro, nè metalli e neanco lo stesso platino, resistono alla sua azione. Laonde, allo stato isolato, il fluoro è appena conosciuto, mancando apparecchi nei quali poter raccoglierlo senza snaturarlo. Si sa solamente che è un gas senza colore, odoroso, che decompone l'acqua a freddo e nell'oscurità, e che non imbianca le materie vegetali. Dopo Ampère si ammette che sia un corpo semplice, analogo al *cloro*, al *bromo* ed al *jodio;* opinione giustificata da tutte le reazioni del *fluoruro di calcio.* Questo corpo, trattato coll'acido solforico, dà *solfato di calce* ed un gas fumante nell'aria come gli acidi cloridrico, bromidrico e jodidrico; esso forma coi metalli dei composti isomorfi dei cloruri, bromuri e joduri corrispondenti. Tuttavia fra quei composti esistono alcune leggere differenze.

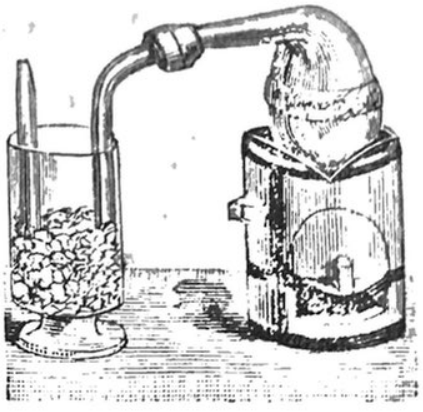


Fig. 107. — PREPARAZIONE DELL'ACIDO FLUORIDRICO.

Acido fluoridrico (HFl = *20; in volume* = *4*). — Quest'acido è gasoso alla temperatura ordinaria, se è anidro; monoidrato, è un liquido incoloro, la cui densità è di 0,987 al suo massimo di concentrazione; esso spande all'aria umida dei fumi densi, pesanti, bianchi, di un odore speciale che provoca la tosse; la sua affinità per l'acqua è tanto grande che, quando lo si versa in questo liquido, ogni goccia produce il rumore di un ferro rovente. Attacca la maggior parte dei corpi, e specialmente il vetro; laonde bisogna conservarlo in fiale di piombo, di platino, d'argento o di guttaperca, le quali finiscono col decomporlo. Non c'è nessuna sostanza la cui azione sulla pelle sia tanto terribile quanto quella dell'*acido fluoridrico;* perciò bisogna prendere molte precauzioni se si deve servirsene, e non maneggiarlo che con guanti di gomma elastica. La proprietà più notevole dell'acido fluoridrico idrato consiste nella sua azione sulla silice, colla quale forma acqua e fluoruro di silicio; l'acido anidro non attacca il vetro:

$$SiO^2 + 2HFl = SiFl^2 + 2HO.$$

Per preparare l'*acido fluoridrico*, si adopera una storta di piombo (fig. 107) formata da due pezzi che si combinano. Il pezzo inferiore è destinato a contenere una miscela di *fluoruro di calcio* (*spato fluore*) e d'acido solforico; il pezzo superiore, che è la cupola e il collo della storta, deve dirigere i vapori acidi in un recipiente di piombo, formato da un tubo ricurvo che si adatta a sfregamento sul collo della storta; alla sua estremità, una piccola apertura dà passaggio all'aria dilatata. Durante la preparazione, questo recipiente deve avere la sua curvatura circondata di ghiaccio. Il fluoruro di calcio, ben polve-

rizzato, è ridotto in pasta alquanto liquida, mescolandola, per mezzo di una bacchetta di legno, con acido solforico; poi si congiungono i pezzi dell'apparecchio; si incolla della carta attorno alle giunture, indi si scalda leggermente il fondo della storta, che deve riposare sopra un fornello. Il calore fa sviluppare l'acido fluoridrico che va a condensarsi nella curvatura del recipiente da cui lo si travasa in fiale di guttaperca:

$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

L'azione dell'*acido fluoridrico* sulla silice è utilizzata nei laboratorii per l'analisi dei silicati, inattaccabili dagli altri acidi. In arte, lo si adopera per disegnare sul vetro, per incidere le divisioni sui tubetti dei termometri o sulle ampolline graduate, per l'incisione delle pietre dure, delle stoviglie, degli smalti, ecc.

Nel 1788, Puymaurin figlio presentò all'Accademia delle scienze uno specchio, la cui incisione rappresentava la Chimica e il Genio piangenti sulla tomba di Scheele, che coi suoi lavori tanto contribuì alla storia dell'acido fluoridrico. Questo lavoro interessò doppiamente l'Accademia, per la scelta del soggetto e per la perfezione dell'esecuzione.

Ecco, secondo Girardin, come si fa per incidere sul vetro:

Si adopera l'acido gasoso o liquido, secondo lo scopo che si vuole ottenere. Sotto il primo stato esso dà dei tratti opachi; sotto il secondo ne fornisce di trasparenti. Se si tratta, non di rendere opaca tutta una superficie, ma solo di tracciare alcune figure o disegni, si agisce nel modo seguente adoperando *acido gasoso:*

Si pulisce il vetro, lo si asciuga bene, lo si scalda e vi si versa sopra una vernice fusa che con un pennello si stende in strato omogeneo. Questa vernice, composta di 4 parti di cera gialla e d'una parte di trementina ordinaria, è abbastanza molle perchè non si screpoli col raffreddamento, e abbastanza diafana perchè si possa ricalcare un disegno posto sotto alla lastra di vetro. Si passa allora una punta od un bulino sulla vernice, seguendo i contorni del disegno, e si intacca la vernice fino al vetro. Bisogna assolutamente che, in tutti i punti dove si vuole che l'acido agisca, il vetro sia perfettamente netto e ben messo a nudo. Quando il disegno è tracciato, si espone il vetro così preparato all'azione del gas acido fluoridrico. Perciò si adopera una cassa di piombo di una forma correlativa a quella del corpo che si vuol sottomettere all'operazione. In questo vaso si mette dello *spato fluore* polverizzato, col doppio del suo peso d'acido solforico concentrato, si mescola bene, si mette l'apparecchio sopra un fuoco molto dolce, e si pone sulla sua apertura il vetro che trattasi di incidere. In capo ad alcuni minuti, principiando dal momento in cui l'acido ha cominciato a sprigionarsi, l'operazione è terminata. Si toglie il vetro, lo si scalda leggermente per sciogliere la vernice, lo si pulisce con l'essenza o con spirito di vino, e si ripassano, col bulino, i tratti che non fossero venuti bene.

Quando si vuol adoperare l'*acido liquido*, si segue assolutamente il medesimo metodo che per l'incisione all'*acqua forte* (*Metalloidi*, pag. 145).

Kessler ha composto coll'*acido fluoridrico* e con *fluoruri alcalini* due in-

chiostri, che, quando si scrive sul vetro o sul cristallo, lasciano un tratto bianco opaco indelebile.

L'opaco, prodotto con questi diversi mezzi, veduto col microscopio, è d'apparenza cristallina. Quell' opaco in fatti risulta dall' aderenza sulla parte

Fig. 108 — Polonio uccise il padre di Amleto introducendogli del veleno nell'orecchio.

incisa di un *fluosilicato* alcalino cristallizzato, che fa funzione di riserva punteggiata e che non permette all'acido di scavare che fra i suoi granelli: è questa successione di piccoli punti in rilievo ed in incavo che produce la dispersione dei raggi luminosi necessarii all' apparizione dell' opaco. Si usano del pari i

medesimi metodi per la pittura sul vetro, potendo la parte bianca corrosa ricevere poi, al fuoco della muffola, colori variati.

Il processo, oggi nel dominio del pubblico, ma prima ed ancora adesso impiegato nelle cristallerie di Baccarat e di San Luigi, consiste nello stampare sulla carta, con un inchiostro composto di 3 parti di bitume di Giudea, 2 parti di stearina e 3 parti d'essenza di trementina, il disegno che si vuol riprodurre, nel ricalcare questo disegno sull'oggetto da incidersi, poi nell'immergere l'oggetto stesso in un bagno d'acido fluoridrico; infine nel togliere la riserva mediante un bagno di lisciva alcalina o di essenza.

Durante l'incisione si formano dei fluosilicati alcalini col vetro, ed inoltre del fluoruro di piombo col cristallo. Questi corpi tendono ad attaccarsi alla superficie vetrosa ed a rendere l'incisione ineguale. Per evitare questo difetto, si imprime un movimento di rotazione all'oggetto posto nel bagno, mediante un movimento di orologeria o di una trasmissione speciale, che impedisce l'aderenza dei sali e permette di ottenere un'incisione trasparente quanto il cristallo. Si rinforza talvolta l'effetto di quest'incisione togliendo il lucido alle parti salienti, mediante una lastra di latta intonacata di sabbia fina o di smeriglio; altre volte si tingono in giallo le parti incavate dall'incisione mediante cloruro d'argento.

CAPITOLO IX.

Cianogene, Boro, Silicio e loro composti.

Cianogene (C^2Az *o* $Cy = 26$; *in volume* $= 2$; *densità* $= 1{,}8004$). — La scoperta del *cianogene*, fatta nel 1814 da Gay-Lussac, è una di quelle scoperte che esercitarono maggior influenza sui progressi della chimica. Infatti il *cianogene* ha fornito il primo esempio di un *radicale composto*, vale a dire di un corpo composto che ha tutto l'andamento dei corpi semplici. Come questi, esso forma un *idracido* coll'idrogeno; coi metalli forma dei *cianuri* isomorfi dei cloruri, bromuri e joduri. E nondimeno è composto di carbonio e di azoto.

Grazie alle sue funzioni di corpo semplice gli si dà un nome speciale, e lo si rappresenta con un simbolo elementare, Cy, il cui valore è lo stesso della sua vera formola C^2Az. La parola *cianogene* (dal greco *kuanos*, turchino, *gennao*, genero), viene da ciò che questo corpo è una parte essenziale dell'azzurro di Prussia.

Esso non esiste allo stato di libertà; si forma ogni volta che il carbonio e l'azoto si trovano ad una temperatura elevata, in presenza di un alcali o di un carbonato alcalino. Se, per esempio, si fa passare una corrente d'azoto attraverso un tubo incandescente contenente una mistura di carbonato di

potassa e di carbone, si sviluppa dell'ossido di carbonio, e si forma il cianuro di potassio che resta nel tubo

$$KO,CO^2 + Az + 4C = KCy + 3CO.$$

Quando si fa passare del gas ammoniaco sopra dei carboni scaldati al rosso, si produce del *cianidrato d'ammoniaca:*

$$2AzH + 2C = AzH^3,HCy + 2H.$$

Una dissoluzione concentrata e bollente di cianuro di potassio, mista ad un'altra dissoluzione egualmente concentrata e calda d'*azotato di mercurio*, dà origine a del *cianuro di mercurio*, che si depone in cristalli quando la miscela si raffredda.

Questo nuovo composto, scaldato a sua volta in una piccola storta o in un tubo, si suddivide in *mercurio*, che si depone in intonaco risplendente sui fianchi della storta, ed in *cianogene;* questo, nelle circostanze della sua formazione, si impadronisce del metallo dell'alcali presente; poi lo abbandona per combinarsi col mercurio, da cui infine si separa per effetto del calore e riprende il suo stato naturale che è lo stato gasoso.

Il *cianogene* è un gas incoloro, di un odore penetrante speciale, che agisce fortemente sugli occhi, sul cervello, ed è pericoloso a respirarsi. Esso si liquefa sotto una pressione di 4 atmosfere, e la sua densità diventa 0,86; non può essere solidificato che sotto un freddo enorme; ma produce, essendo liquido ed evaporando all'aria, un freddo suscettibile di determinare la solidificazione della parte non vaporizzata. Il calore non lo decompone, ma sottomesso ad una serie di scintille elettriche, questo gas produce del *carbonio*, che si deposita, e dell'*azoto* che occupa lo stesso volume del cianogene. È infiammabile ed abbrucia con fiamma purpurea bellissima che lo caratterizza insieme al suo odore.

L'acqua ne scioglie circa 4 volte $^1/_2$ il suo volume; l'alcool 25 volte; la sua soluzione nell'acqua si decompone sotto l'influenza della luce e si colora in bruno; essa contiene allora l'*ossalato d'ammoniaca*, risultante dalla fissazione di 8 equivalenti d'acqua su 2 equivalenti di cianogene:

$$2C^2Az + 8HO = 2AzH^4O,C^4O^6;$$

e reciprocamente, l'ossalato di ammoniaca, scaldato coll'*acido fosforico anidro* dà del cianogene. Esso forma coll'ossigeno un miscuglio esplodente e si combina coll'idrogene verso 500°; non si combina direttamente con nessun altro metalloide. I metalli alcalini si combinano direttamente con esso e producono dei *cianuri* analoghi ai *cloruri*.

Il cianogene libero non ha usi diretti; ma le sue combinazioni sono molto adoperate.

Se si scalda del *cianuro di mercurio* fino a che cessa lo sprigionamento gasoso, si vede che nella storta resta, oltre il mercurio, una materia bruna solida, che presenta la medesima composizione del cianogene, e che, per questo

motivo, si chiama *paracianogene*. I due corpi sono formati degli stessi elementi, azoto e carbonio, e nelle medesime proporzioni; tuttavia essi non hanno nulla di comune nelle loro proprietà. Sono due corpi *isomeri*. La quantità di cianogene che passa allo stato isomerico di paracianogene è variabile, secondo il modo con cui vien condotto il calore; ma non si giunge mai ad evitare completamente la trasformazione.

Il *paracianogene* è amorfo, insipido, inodoro; non è volatile, quando lo si arroventa; al contatto dell'aria abbrucia difficilmente e produce solo acido carbonico. È insolubile nell'acqua; ma gli acidi solforico e cloridrico lo sciolgono senza alterarlo, e, se si versano a poco a poco queste soluzioni nell'acqua, il paracianogene se ne separa.

La composizione del cianogene può essere facilmente stabilita coll'analisi eudiometrica (fig. 109). Si introduce nell'apparecchio 1 volume di cianogene e 3 di ossigeno; mediante la scintilla elettrica, si fa esplodere la miscela: si forma dell'acido carbonico, che resta mescolato coll'azoto e l'ossigeno in eccesso; si assorbe l'acido carbonico e dal suo volume si conclude il carbonio, poichè questo gas occupa il volume dell'ossigeno che esso contiene; siccome, dopo l'assorbimento, scomparvero 2 volumi corrispondenti a 2 volumi d'ossigeno, si vede che il residuo contiene 1 volume di ossigeno che si può assorbire col fosforo, e resta 1 volume di azoto. Si può anche determinare la sua composizione analizzando un cianuro metallico, come una materia organica. Siccome 2 volumi di cianogene si combinano con un equivalente di potassio, questi 2 volumi rappresentano l'equivalente del cianogene; si deve dunque rappresentarlo con C^2Az, vale a dire 2 volumi di vapore di carbonio più 2 volumi di azoto condensati insieme in 2 volumi. La considerazione della densità giustifica queste conclusioni:

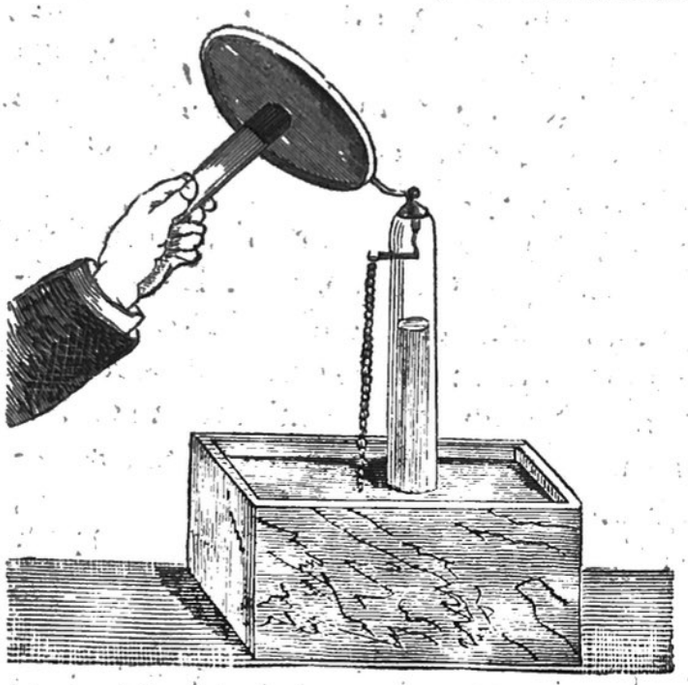


Fig. 109. — Analisi del cianogene.

Se alla densità del vapore di carbonio	0,8284
Si aggiunge la densità del vapore dell'azoto . . .	0,9720
Si ottiene la densità del cianogene	1,8004

Composti ossigenati del cianogene. — Il cianogene forma coll'ossigeno due composti assolutamente senza uso:

1.° L'acido cianico (C^2AzO,HO), liquido incoloro che non è stabile se non alle temperature inferiori a 0°; alla temperatura ordinaria, fa sentire una serie di esplosioni cangiandosi, con sviluppo di calore e di luce e diminuzione di volume, in un prodotto solido bianco, chiamato *acido cianurico insolubile o ciamelide*. Questa trasformazione è analoga alla trasforma-

zione allotropica del fosforo ordinario liquido in fosforo rosso; la sua densità, a —20°, è 1,156.

2.° L'*acido cianurico* $(C^2AzO)^3,3HO$, acido tribasico, che si ottiene de-

Fig. 110. — I CONTADINI NON PASSANO MAI SENZA TERRORE DINANZI AI SOFFIONI.

componendo l'*urea*, isomerico del cianato d'ammoniaca, per mezzo del calore:

$$3(C^2H^4Az^2O^2) = (C^2AzO)^3,3HO + 3AzH^3;$$

l'ammoniaca si sviluppa, l'acido cianurico resta nella storta. Esso si scioglie nell'acqua e cristallizza in prismi obliqui a base rettangola; la sua densità a 0° è di 1,768.

L'*acido cianurico insolubile*, o *ciamelide*, è insolubile nell'acqua; la sua densità a 0° è 1,974.

Acido cianidrico (HCy = HC^2Az = *27; in volume = 4; densità a* + 7° = *0,706 ed a* + *18° = 0,697; del suo vapore = 0,9467*). — Tratto da Scheele dal *blu di Prussia*, nel 1782, e conosciuto a lungo sotto il nome d'*acido prussico* per questa ragione, l'*acido cianidrico* esiste bell'e formato nelle foglie, nei fiori, nelle mandorle di diversi vegetali. Le foglie e i fiori del pesco, del lauro-ceraso e dell'oleandro, le mandorle del pesco, del ciliegio, dell'albicocco, ne contengono e gli devono il loro odore e il loro sapore amaro. È pure esso che imparte l'aroma speciale al kirsch, all'acqua di nociuole, al ratafià di ciliege, al maraschino di Zara; ed anche al latte, alle creme ed agli altri cibi che si aromatizzano mettendo in fusione negli stessi delle foglie di lauro ceraso.

È un liquido incoloro, volatilissimo, di un odore simile a quello delle mandorle amare: la chimica non conosce altra sostanza i cui effetti sull'organismo dell'uomo e degli animali sieno più fulminei. Quando si stura un' ampollina di questo acido puro senza prendere nessuna precauzione, si risente all'istante medesimo un male di capo, e talvolta un forte stringimento al petto. Se si fiuta l'ampolla per alcuni secondi, ovvero accade di trovarsi in un'atmosfera carica dei suoi vapori, si è quasi immediatamente soffocati e si provano stordimenti, uno sfinimento con impossibilità di muoversi, una voglia di recere, uno stringimento spasmodico della gola; questi effetti non si dissipano che all'aria aperta e dopo lungo tempo.

Un uccello avvicinato per un istante all' apertura di un' ampolla piena di questo acido cade morto; il solo odore basta per ucciderlo. Secondo gli esperimenti di Magendie, una sola goccia, messa in gola ad un cane, lo fa cadere morto stecchito, dopo due o tre grandi respiri precipitati. La medesima quantità, applicata sull'occhio dell'animale, o injettata nella vena del collo, lo uccide sull'istante, come se fosse colpito dal fulmine.

La morte prodotta da questo acido è tanto più pronta quanto più la circolazione è rapida e gli organi della respirazione sono più estesi. Esso agisce sopra tutti gli animali di sangue caldo, distruggendo la sensibilità e la contrattilità dei muscoli sottomessi alla volontà, come pure quella del cuore e degli intestini. I sacerdoti egizii conoscevano quest'acido e lo impiegavano per far perire gli iniziati che avevano traditi i loro segreti. Le *acque amare* che, presso gli Ebrei, il sacerdote faceva bere alla donna accusata d' adulterio, e che uccidevano prontamente senza lasciar traccia di lesione sul cadavere, erano senza dubbio acido cianidrico (fig. 104 a pag. 233). Scheele, che tanto contribuì a chiarire la storia di questo terribile composto, e che morì repentinamente nel corso di nuove ricerche sopra quest'acido, passa per esserne rimasto vittima. Scharinger, chimico di Vienna, è morto nello spazio di due ore, per averne lasciata cadere una goccia sul braccio nudo. Nel 1832, Parigi fremette di orrore all'annuncio dell'assassinio di Ramus, al quale il suo assassino fece bere, prima di tagliarne a pezzi il corpo, una miscela di acquavite e di acido cianidrico.

Questa potente azione deleteria rende meno incredibile la prodigiosa attività delle pozioni di Locusta, quella matrona della Gallia che Nerone asso-

ciava ai suoi delitti, e che preparava, con delle piante di Frigia e di Tessalia, dei veleni pronti quanto il ferro. Tutti questi avvelenamenti immediati, il cui ricordo è conservato dalla storia, si spiegano. Polonio uccise il padre d'Amleto introducendogli del veleno nell'orecchio (fig. 108 a pag. 241); la celebre avvelenatrice napolitana, Toffana, si serviva di un coltello, di cui un sol lato della lama era avvelenato, per tagliare un frutto di cui la metà doveva far perire la vittima, mentre ella stessa mangiava l'altra metà. Non vi sono fatti simili a questi, che non possano essere rinnovati dall'*acido prussico*.

È per ciò che l'acqua distillata di lauro ceraso, l'olio essenziale di mandorle amare, tutte le mandorle di frutti a nocciolo, i semi delle mele e delle pere sono veleni, anche in piccolissime dosi. Il *Giornale di chimica medica* cita parecchi fatti come prova di quest'asserzione.

Gli effetti formidabili dell'acido cianidrico possono essere combattuti con successo colle inspirazioni di cloro misto d'aria, coll'ammoniaca, con una miscela di solfato di protossido e di perossido di ferro associato al carbonato di soda; ma è indispensabile che l'applicazione del rimedio succeda istantaneamente a quella del veleno.

Aggiungiamo che nondimeno la medicina usa l'acido cianidrico, molto diluito nell'acqua, nelle malattie di petto ed in tutte quelle in cui la sensibilità è aumentata in un modo vizioso.

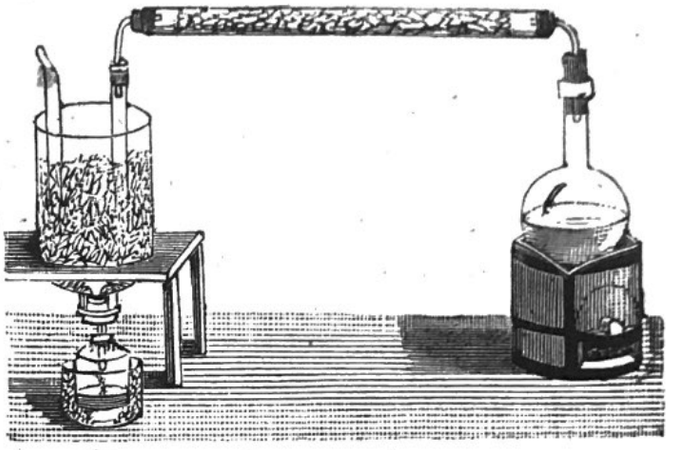


Fig. 111. — PREPARAZIONE DELL'ACIDO CIANIDRICO.

L'avvelenamento coll'acido cianidrico si tradisce coll'odore di mandorle amare che spandono gli organi. Si può studiare di riconoscerlo (dopo essersi assicurati che lo stomaco non conteneva cianuro giallo, corpo non velenoso che, al contatto dei sali di sesquiossido di ferro, dà l'azzurro di Prussia), col mezzo dei seguenti reagenti: 1.° versando nel liquido un eccesso di potassa, poi una miscela di *solfato di protossido* e di *solfato di sesquiossido di ferro;* sotto l'influenza del calore si produce un precipitato azzurro di Prussia, misto ad *idrato d'ossido di ferro.* Se allora si scioglie questo idrato in eccesso coll'*acido cloridrico,* si ha un precipitato azzurro; 2.° la soluzione d'acido cianidrico, riscaldata con un po' di *solfidrato d'ammoniaca* fino a che il liquido sia ridotto senza colore, dà un composto di *solfocianuro di ammoniaca* che, appena vi si aggiunge una goccia di un sale di *sesquiossido di ferro,* dà una colorazione rosso sangue.

Per preparare l'acido cianidrico, si scaldano adagio adagio in un piccolo pallone di vetro (fig. 111) 30 grammi di *cianuro di mercurio* secco con 20 grammi d'*acido cloridrico.* Si produce dell'acido cianidrico e del cloruro di mercurio:

$$HgCy + HCl = HCy + HgCl.$$

L'acido in vapore passa in un tubo contenente nella sua prima metà dei frammenti di marmo, e nella seconda del cloruro di calce fuso, destinato a

trattenere l'acido cloridrico ed il vapore acqueo. L'acido va a liquefarsi in un tubo di vetro circondato da un miscuglio trigorifero. Lo si ottiene diluito nell'acqua riscaldando in un pallone 100 grammi di *cianuro giallo* polverizzato con una miscela di 50 grammi d'acido solforico e 70 grammi d'acqua. I vapori vengono raffreddati in un lungo tubo circondato d'acqua fredda; essi si condensano in una bottiglia.

Boro (Bo = *11; in volume = 1; densità = 269*). — Il *boro* è stato scoperto nel 1808 da Gay-Lussac e Thenard, in Francia; poco tempo dopo, Davy lo otteneva in Inghilterra; ma lo studio non ne fu fatto completamente che dai chimici Sainte-Claire-Deville e Dohler, che, nel 1856, rendevano conto dei loro lavori all'Accademia delle scienze in questi termini:

« È da notarsi che la maggior parte dei corpi semplici si presentano a noi sotto forme interessanti. Solo il *boro*, posto fra il *carbonio* ed il *silicio*, che cristallizzano ambedue con una grande perfezione, sfuggiva a questa regola. Le nostre indagini sopra questa materia fanno cessare quest'eccezione, permettendoci di dimostrare che il *boro* esiste in tre stati distinti, presentando così le analogie che il *silicio* possiede già col carbone, ma ad un grado ancor più marcato.

« *Boro cristallizzato* o *diamante di boro*. — Questa materia, veramente singolare, fu ottenuta, sotto forma di cristalli trasparenti, ora rosso granata, ora giallo miele, senza che il suo colore possa essere considerato come specifico, perchè, come il colore delle pietre preziose, esso potrebbe derivare da quantità piccolissime e variabili di materie straniere, in particolare di *silicio di carbone* od anche di *boro amorfo*. È dunque lecito sperare che il boro potrà essere ottenuto senza colore. Il *boro* possiede un tale splendore ed un tale potere rifrangente che i suoi cristalli sotto questo rapporto non sono comparabili che al diamante. A questa estrema rifrangenza è dovuto l'aspetto metallico dei cristalli troppo voluminosi per lasciarsi attraversare dalla luce. Si può congetturare con molta probabilità che, se si ottenesse del *boro* senza colore ed in grossi cristalli, esso presenterebbe esattamente l'aspetto del diamante con tutti i suoi effetti di luce riflessi e rifratti. Dalla sua durezza si trae un'altra analogia parimenti importante. Tutti sanno che il diamante è la più dura delle materie conosciute; che riga il *corindone*, il quale, sotto questo rapporto, viene immediatamente dopo di lui. Il boro anch'esso riga il corindone colla massima facilità; in guisa che uno *zaffiro* tagliato, che sottomettemmo all'azione della polvere di boro, ha perduto i suoi angoli, i suoi spigoli, ed è stato rigato sulla sua superficie con una rapidità estrema. Un diamante tagliato, col quale schiacciammo questi cristalli sopra una superficie di *quarzo* levigato, fu leggermente corroso in tutti i punti di contatto. Quest'esperimento indica una durezza paragonabile a quella del diamante.

« Il *boro* polverulento, che era press'a poco impossibile ottenere puro, fu fuso da Despretz colla pila. Impiegando soltanto il calore sviluppato dal gas tonante non potei vedere effetto di fusione sensibile prodotto da quest'alta temperatura sul boro cristallizzato. Questo, fortemente riscaldato, resiste all'azione dell'ossigeno; tuttavia si ossida alla temperatura a cui il diamante abbrucia; ma un leggiero strato d'*acido borico* che si forma sulla superficie, e che si scorge facilmente, impedisce all'azione di propagarsi. Il *cloro*, per

Fig. 112. — Le pipe di schiuma di mare formano una parte importante del lusso ottomano.

converso, agisce con notevole energia sul boro, che si infiamma al rosso in un'atmosfera di questo gas e si trasforma in *cloruro di boro gasoso;* è assai difficile d'avere del cloro sufficientemente asciutto, perchè in questo esperimento non abbia a prodursi un po' di fumo, ove si vede depositarsi anche un po' d'acido borico proveniente dall'acqua e dall'aria contenute nel cloro.

« Il boro cristallizzato abbrucia senza residuo; allora si vede manifestarsi quel rigonfiamento apparente dei cristalli che caratterizza la combustione del diamante nell'ossigeno. Scaldato al cannello ferruminatorio, fra due lamine di platino, esso determina immediatamente la fusione del metallo, in seguito alla formazione di un *boruro* pochissimo refrattario. Tutti gli acidi, qualunque essi sieno, puri o misti, non hanno azione alcuna sul boro, così a freddo, come a caldo; solo al rosso vivo, il *bisolfato di potassa* lo trasforma in *acido borico* con sviluppo d'acido solforico. La *soda caustica,* bollente e concentrata non lo altera; ma la *soda monoidrata* ed il *carbonato di soda* roventi lo sciolgono lentamente. Il *nitro,* a questa temperatura, non sembra che agisca sensibilmente sul boro cristallizzato; è dunque il più inalterabile dei corpi semplici.

« Lo si prepara fondendo insieme, in un crogiuolo di carbone, 80 grammi di *alluminio* in grossi pezzi e 100 grammi d'*acido borico* fuso in frammenti. Il crogiuolo di carbone è introdotto con della bragia in un crogiuolo di piombaggine di buona qualità, ed il tutto viene poi collocato in un forno capace di fondere facilmente il nichel puro. Si mantiene la temperatura al suo massimo durante cinque ore circa, avendo cura di togliere con un riavolo tutte le scorie ed i rosticci che potrebbero ingombrare la grata. Dopo il raffreddamento, si rompe il crogiuolo e vi si trovano due strati distinti; l'uno vetroso, composto d'acido borico e d'alluminio; l'altro metallico, cavernoso, grigio-ferro, irto di piccoli cristalli di boro che si riconoscono facilmente: è alluminio impregnato in tutta la sua massa di boro cristallizzato. Tutta la parte metallica è trattata con una lisciva di soda mediamente concentrata e bollente, che scioglie l'alluminio, poi coll'acido cloridrico bollente che toglie il ferro, e da ultimo con una miscela d'acido fluoridrico e d'acido nitrico per estrarre le tracce del *silicio* che la soda avrebbe potuto lasciare mescolato col boro. Tuttavia il boro non è ancora puro; esso contiene allo stato di miscuglio, delle lamelle d'alluminio che si possono estrarre meccanicamente, ma che nessun processo chimico ci permette di separare dal boro. La materia vetrosa, che si fa bollire coll'acqua, le cede molto acido borico ed una materia gelatinosa, che è allumina quasi pura.

« *Boro grafitoide.* — L'alluminio scioglie poco boro; e difatti non lo si ottiene generalmente che in piccolissime quantità, sotto la nuova forma, che chiamiamo *boro grafitoide*, quando si fa sciogliere una lega di boro e d'alluminio. Ciò nondimeno se ne ottiene alquanto nell'esperimento precedente, e lo si separa facilmente dal boro cristallizzato, grazie alla facilità colla quale esso si mette in sospensione nell'acqua. Si può così produrre facilmente il boro grafitoide trattando il *fluoborato di potassa* coll'alluminio ed aggiungendo come fondente una miscela a equivalenti eguali di *cloruro di potassio* e di *cloruro di sodio*. Si ottengono allora delle piccole culatte di *boruro d'alluminio* che,

sciolte nell'acido cloridrico, lasciano depositare il boro sotto la sua seconda modificazione. Sono laminette spesso esagonali, un po' rossastre, aventi completamente lo splendore e la forma della grafite naturale e del silicio grafitoide. Esso è interamente opaco.

« *Boro amorfo.* — Si produce esso pure nell'esperimento che dà il boro cristallizzato; basta perciò che un piccolo grano d'alluminio si sia trovato in presenza d'una gran massa d'acido borico. Allora la reazione si fa assai rapidamente; l'alluminio non può sciogliere il boro mano mano che è separato, e, dopo l'azione della soda e degli acidi, si ottiene una sostanza bruno cioccolata chiaro, la quale possiede tutte le proprietà che Gay-Lussac, Thenard e Berzelius assegnano al boro *amorfo,* quale essi lo conoscevano. Allorchè si raccoglie sopra un filtro il boro amorfo, tutto ciò che resta aderente al filtro ben seccato abbrucia con una facilità ed uno splendore incomparabile, quando si appicca il fuoco alla carta. Il *boro grafitoide*, per lo contrario, resiste alla temperatura sviluppata dalla combustione della carta, e lo si trova tale e quale nelle ceneri. Quest'esperimento semplicissimo permette di far vedere le differenze che esistono fra le due varietà di boro.

« Concludiamo da questi fatti che il *boro* deve essere posto ancora più presso del silicio al carbonio, al quale si avvicina, sopratutto per le sue proprietà fisiche, nelle forme che corrispondono al diamante, alla grafite ed al carbone ordinario. »

Acido borico ($BoO^3,3HO = 34,9$; *densità: cristallizzato* $= 1,48$; *fuso* $= 1,83$). — Non si conosce che questa combinazione del *boro* coll'ossigeno. L' *acido borico* si trova in natura, libero e combinato; l'acido libero si incontra nella vicinanza dei vulcani o nei terreni vulcanici recenti, nell'isola Vulcano vi è in piccole masse cristalline madreperlacee, che sono sempre miste ad un po' di solfo; ed a Sasso, in Toscana, in maremme e fossati detti *lagoni.* Lo si trova pure combinato colla soda in alcuni laghi del Thibet; questa combinazione, che è del borace impuro, è conosciuta sotto il nome di *tinkal;* lo si trova altresì, combinato colla magnesia, nei dintorni di Magdeburgo, in cristalli trasparenti od opachi perfettamente determinati; infine, combinato colla calce e la magnesia nell'America del Sud, in vicinanza dei banchi di nitrato di soda, ed in masse considerevoli. Ma è sopratutto dai *lagoni* di Cherchiajo, di Monte Cerbero e di Castel Nuovo, in Toscana, nei quali Hœfer e Mascagni lo scoprirono nel 1776, che lo si estrae, dapprima greggio e molto impuro, per le arti. Dalle fessure del terreno sconvolto, sopra un'area di 40 chilometri almeno, si sprigionano continuamente dei vapori caldi che spandono nell'aria dense nubi biancastre, ora oscuranti l'atmosfera, ora elevantisi come un' immensa colonna che si perde nelle nubi. Questi vapori, chiamati *soffioni* nella località, sono accompagnati da gas azoto, da acido carbonico, da idrogeno carbonato, da idrogeno, da acido solfidrico e sono carichi inoltre d'acido borico, di bitume, di carbonato d'ammoniaca, di alcuni sali; essi trascinano, di più, delle materie terrose; la loro temperatura varia da 92° a 99°. Questi vapori si condensano in gran parte in mezzo alla melma che si accumula intorno ai getti e vi depongono tutte le sostanze che trascinano con sè dal seno della terra.

In altri tempi, la contrada ove si compiva questo fenomeno naturale, pro-

babilmente da migliaja d'anni, era considerata dai contadini come l'ingresso dell'inferno, e senza alcun dubbio questa superstizione risaliva ad una remotissima antichità, perchè la montagna che trovasi vicina ai più po *soffioni* porta ancora il nome di *Monte Cerbero*. I contadini, un tempo, non passavano mai senza terrore in quel luogo, dicendo il rosario ed invocando la protezione della Vergine (fig. 110 a pag. 245).

L'estrazione dell'acido borico da questi *lagoni* è fatta in modo ingegnosissimo utilizzando il calore dei fumajuoli che agiscono come piccoli crateri, e sviluppano vapore acqueo e alcuni gas che coll'analisi si riconobbero i seguenti:

Acido carbonico	57,30	100,00.
Azoto	34,80	
Ossigeno	6,57	
Acido solfidrico	1,33	

Dumas dà la seguente spiegazione intorno all'esistenza dell'acido solfidrico in quei gas: supponendo che nell'interno del suolo possano esistere

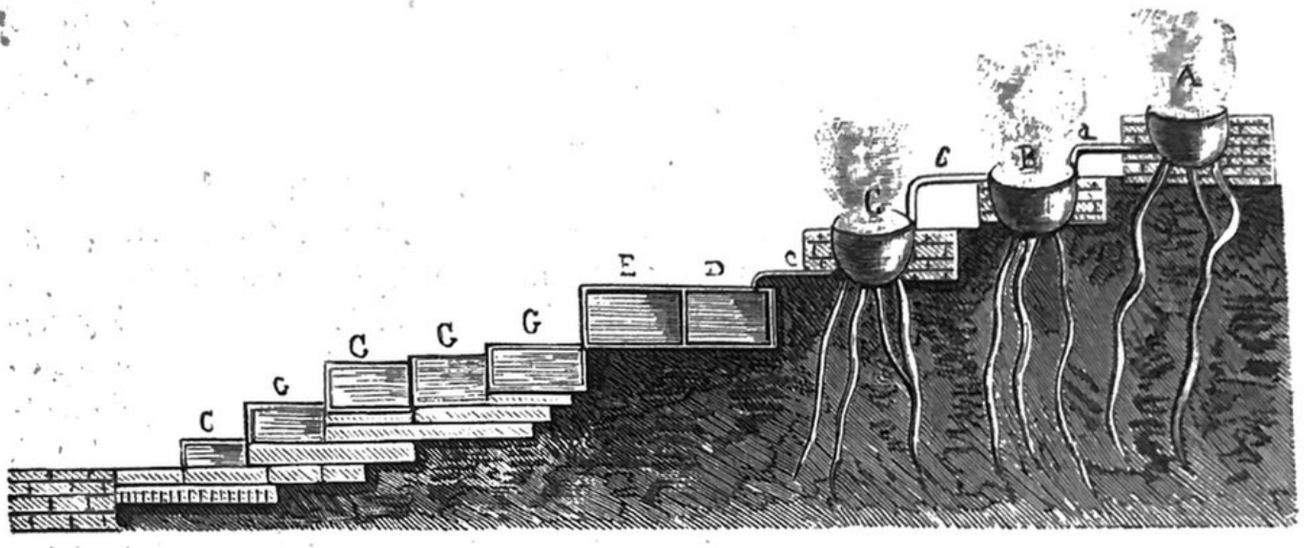


Fig. 113. — Estrazione dell'acido borico dai lagoni.

delle masse di solfuro di boro, che si trovano di quando in quando a contatto coll'acqua, questo corpo si decompone, abbandonando il suo idrogeno al solfo ed il suo ossigeno al boro; difatti:

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS.$$

Quest'acido solfidrico, decomponendosi poi sotto l'influenza dell'aria e dell'acqua, abbandona il solfo che si dispone in cristalli sulle pareti delle fessure lasciando un passaggio ai vapori. Questi vapori impregnano il terreno e vi si condensano; essi formano così delle specie di pantani che si dispongono artificialmente in bacini, nei quali l'acqua si accumula e trattiene l'acido borico trascinato dai vapori che partono dal fondo. Queste acque non tardano ad essere abbastanza concentrate per poter cristallizzare per raffreddamento; tuttavia di solito quelle soluzioni si fanno evaporare metodicamente nel modo seguente.

Sulla china delle colline ove i *soffioni* producono degli stagni di fango, si scavano dei bacini che si rinforzano con muratura intonacata d'argilla

(fig. 113); dal fondo di quei bacini escono i getti di vapore che condensandosi finiscono col riempirli di un liquido che trattiene l'acido borico; ognuno di quei bacini *A*, *B*, *C*, disposti a scaglioni, versa in quello che è immediatamente al disotto il liquido che vi si è raccolto durante 24 ore concentrandosi sempre più; perciò, un po' al disopra del fondo di ciascuno di quei bacini, si sono disposti dei tubi, *a*, *b*, *c*, che si sturano successivamente, cominciando dal più basso, che lascia sgorgare il liquido che contiene nei bacini *D*, *E*, ove si depositano le materie terrose; anche per questo scopo vi si lasciano durante 24 ore. Dopo questo tempo, si fanno passare i liquidi chiarificati in un sistema di caldaje di piombo *G*, *G*, *G*, ecc., disposte a gradinata e riscaldate dai vapori che escono dai *soffioni*, e che costituiscono il combustibile in tutto il corso di questa fabbricazione. Questi vapori passano in canali che li fanno circolare sotto le caldaje, di cui inalzano la temperatura quanto basta per far evaporare l'acqua; il soggiorno in ogni caldaja è di 24 ore, ed i liquidi passano così successivamente dalla più alta nella più bassa, da dove si fanno colare nei cristallizzatoi. L'acido cristallizzato è posto in ceste per lasciarlo sgocciolare, poi sul piano di una stufa; al disotto del piano si fanno circolare per appositi canali i vapori di altri *soffioni*, il cui calore basta per asciugarlo. L'acqua madre viene rimessa nella prima caldaja di concentrazione.

Le imprese industriali della Toscana producevano più di 2000 tonnellate, in questi ultimi anni, ed aumentano continuamente. La richiesta di questo prodotto è così grande in Inghilterra, che una quantità due o tre volte più grande verrebbe assorbita dal solo mercato britannico. È perciò che i giacimenti di borato di calce, di magnesia, di soda della California e della Nevada, dei laghi e delle maremme di Tach-Marsh e della Colombia, sono coltivati con ardore. Una officina stabilita a Maisons-Laffitte, presso Parigi, trasforma in borace il borato di calce, scoperto in Asia dall'ingegnere Desmazures; nel 1878 quest'officina ha fabbricato per un milione di borace, il cui prezzo, grazie a questa concorrenza, discese da 2000 a 800 franchi alla tonnellata.

L' *acido borico* si presenta sotto forma di lamelle brillanti, contenenti 45,6 per 100 d'acqua. Scaldato, perde a poco a poco la sua acqua; al rosso scuro diventa anidro e prova la fusione ignea; raffreddandosi, si stringe in una massa vetrosa senza colore. La dissoluzione fredda colora la tintura di tornasole in rosso vinoso; calda, in rosso pelle di cipolla, come gli acidi forti; essa colora in bruno la carta di curcuma, come gli alcali.

L'*acido borico* viene usufruito nella preparazione degli smalti; entra nella composizione della coperta delle stoviglie, della porcellana, in quella della strazza. È impiegato in medicina, principalmente per le afte; se ne sciolgono da 4 a 8 grammi in 100 parti d' acqua mielata: lo si chiama in medicina *sale di Homberg;* la farmacia prepara con esso la crema di tartaro solubile.

Una soluzione diluita di *acido borico* mista d'acido solforico, è impiegata per impregnare i lucignoli delle candele steariche; il lucignolo così impregnato, si curva al di fuori della fiamma e vi brucia; l'acido borico forma, colle ceneri del lucignolo, una perla vetrosa, che cade e scompare.

(fig. 113); dal fondo di quei bacini escono i getti di vapore che condensandosi finiscono col riempirli di un liquido che trattiene l'acido borico; ognuno di quei bacini *A*, *B*, *C*, disposti a scaglioni, versa in quello che è immediatamente al disotto il liquido che vi si è raccolto durante 24 ore concentrandosi sempre più; perciò, un po' al disopra del fondo di ciascuno di quei bacini, si sono disposti dei tubi, *a*, *b*, *c*, che si sturano successivamente, cominciando dal più basso, che lascia sgorgare il liquido che contiene nei bacini *D*, *E*, ove si depositano le materie terrose; anche per questo scopo vi si lasciano durante 24 ore. Dopo questo tempo, si fanno passare i liquidi chiarificati in un sistema di caldaje di piombo *G*, *G*, *G*, ecc., disposte a gradinata e riscaldate dai vapori che escono dai *soffioni*, e che costituiscono il combustibile in tutto il corso di questa fabbricazione. Questi vapori passano in canali che li fanno circolare sotto le caldaje, di cui inalzano la temperatura quanto basta per far evaporare l'acqua; il soggiorno in ogni caldaja è di 24 ore, ed i liquidi passano così successivamente dalla più alta nella più bassa, da dove si fanno colare nei cristallizzatoi. L'acido cristallizzato è posto in ceste per lasciarlo sgocciolare, poi sul piano di una stufa; al disotto del piano si fanno circolare per appositi canali i vapori di altri *soffioni*, il cui calore basta per asciugarlo. L'acqua madre viene rimessa nella prima caldaja di concentrazione.

Le imprese industriali della Toscana producevano più di 2000 tonnellate, in questi ultimi anni, ed aumentano continuamente. La richiesta di questo prodotto è così grande in Inghilterra, che una quantità due o tre volte più grande verrebbe assorbita dal solo mercato britannico. È perciò che i giacimenti di borato di calce, di magnesia, di soda della California e della Nevada, dei laghi e delle maremme di Tach-Marsh e della Colombia, sono coltivati con ardore. Una officina stabilita a Maisons-Laffitte, presso Parigi, trasforma in borace il borato di calce, scoperto in Asia dall'ingegnere Desmazures; nel 1878 quest'officina ha fabbricato per un milione di borace, il cui prezzo, grazie a questa concorrenza, discese da 2000 a 800 franchi alla tonnellata.

L' *acido borico* si presenta sotto forma di lamelle brillanti, contenenti 45,6 per 100 d'acqua. Scaldato, perde a poco a poco la sua acqua; al rosso scuro diventa anidro e prova la fusione ignea; raffreddandosi, si stringe in una massa vetrosa senza colore. La dissoluzione fredda colora la tintura di tornasole in rosso vinoso; calda, in rosso pelle di cipolla, come gli acidi forti; essa colora in bruno la carta di curcuma, come gli alcali.

L'*acido borico* viene usufruito nella preparazione degli smalti; entra nella composizione della coperta delle stoviglie, della porcellana, in quella della strazza. È impiegato in medicina, principalmente per le afte; se ne sciolgono da 4 a 8 grammi in 100 parti d' acqua mielata: lo si chiama in medicina *sale di Homberg;* la farmacia prepara con esso la crema di tartaro solubile.

Una soluzione diluita di *acido borico* mista d'acido solforico, è impiegata per impregnare i lucignoli delle candele steariche; il lucignolo così impregnato, si curva al di fuori della fiamma e vi brucia; l'acido borico forma, colle ceneri del lucignolo, una perla vetrosa, che cade e scompare.

Solfuro di boro (BoS^3). — Il *solfuro di boro* è un corpo solido, bianco, cristallizzato in piccoli filamenti morbidi come la seta. Ottenuto dapprima allo stato amorfo da Berzelius, nell'azione del vapore di solfo nel boro, fu preparato allo stato cristallino da Frémy, facendo passare una corrente di *solfuro di carbonio* in vapore sopra una miscela d'*acido borico* e di carbone.

Cloruro di boro ($BoCl^3$), gas senza colore, fumante all'aria; la sua densità è di 4,035; è solubile nell'acqua; ma si decompone producendo dell'*acido borico* e dell'*acido cloridrico*. Lo si prepara facendo passare nel vuoto una corrente di gas *cloro* asciutto sopra del boro che non fu riscaldato; la combinazione si opera con incandescenza.

Bromuro di boro ($BoBr^3$), presenta la più grande analogia col *cloruro* di boro; esso si decompone parimenti coll'acqua, e si prepara nel modo medesimo.

Fluoruro di boro ($BoFl^3 = 64{,}9$; *densità* $= 2{,}3124$). — È un gas notevolissimo, incoloro, di un odore soffocante, che reagisce come un acido energico, che non vien decomposto nè dal calore rosso nè dalla scintilla elettrica. Spande nell'aria vapori estremamente densi e pesanti; è, di tutti i gas, il più solubile nell'acqua, poichè ne scioglie 700 volte il suo volume. Le materie organiche messe in contatto con questo gas, vengono più facilmente alterate che dall'acido solforico, i metalli alcalini sono privi d'azione sopra di esso, anche al calore rosso. Per prepararlo si tratta in un piccolo pallone di vetro, con 12 parti di *acido solforico monoidorato* una miscela di 2 parti di *fluoruro di calce* e di 1 d'*acido borico vetrificato*, tutt'e due ridotti in polvere fina a calore moderato, e si raccoglie il gas sul mercurio:

$$BoO^3 + 3CaFl = 3SO^3,HO = 3CaO,SO^3 + 3HO + BoFl^3.$$

Lo si prepara anche riscaldando ad una temperatura altissima un miscuglio di 2 parti di *fluoruro di calce* e di 1 d'*acido borico vetrificato;* si forma del *borato di calce*, da cui si può facilmente estrarre l'*acido borico* e del *fluoruro di boro:*

$$3CaFl, + 4BoO^3 = 3CaO, + BoO^3 + BoFl^3.$$

Silicio ($Si = 14$; *in volume* $= 1$; *densità, cristallizzato* $= 2{,}49$). — Fu Berzelius che ottenne per la prima volta questo corpo allo stato di purezza; ma è solo nel 1854 che Sainte-Claire-Deville lo ottenne allo stato cristallino; stabilendo così la sua analogia fisica col carbonio, a cui le sue proprietà chimiche lo avvicinano.

Il *silicio amorfo* è una polvere bruna, che conduce male l'elettricità ed il calore. Riscaldata con *cloruro di sodio*, questa polvere si cambia da prima in *silicio grafitoide*, poi, ad una temperatura ancor più alta, si fonde e dà dei globuli cristallizzati.

Il *silicio grafitoide* è in laminette esagonali di color grigio di piombo, è buon conduttore dell'elettricità e del calore. Il *silicio cristallizzato* si presenta in ottaedri regolari, spesso riuniti a foggia di rosario: è di color grigio plumbeo, con splendore metallico; fonde verso 1200°, ed è meno duro del boro e del diamante.

Il *silicio amorfo* si ottiene decomponendo per mezzo del *potassio* il *fluoruro doppio di silicio e di potassio*, in un tubo di vetro:

$$KFl,SiFl^2 + 2K = 3KFl + Si;$$

oppure facendo passare in un tubo di vetro una corrente di *cloruro di silicio* sopra del *sodio* contenuto in barchette di porcellana riscaldate:

$$SiCl^2 + 2Na = 2(NaCl) + Si;$$

oppure anche scaldando del vetro ben puro con del *sodio* in un crogiuolo di platino:

$$3SiO^2 + 2Na = 2(NaO,SiO^2) + Si.$$

Il *silicio grafitoide* si ottiene fondendo in un crogiuolo, a 1000°, dell'alluminio con 30 volte il suo peso di *fluoruro doppio di silicio e di potassio;* la massa metallica è sottoposta in seguito all'*acido cloridrico* concentrato che scioglie l'*alluminio,* ed all'*acido fluoridrico* che asporta il silicio.

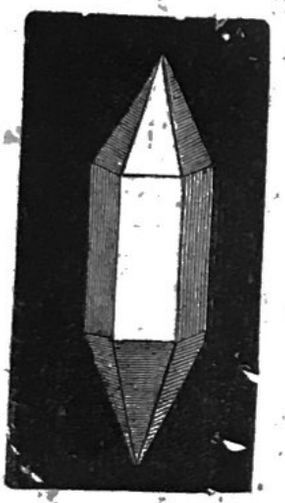


Fig. 114.
CRISTALLO DI ROCCA.

Il silicio cristallizza quando, dopo essersi sciolto in un metallo al momento della sua produzione ad una temperatura altissima, arriva ad essere in quantità sufficiente per non poter più restare tutto quanto in dissoluzione. Lo si ottiene rapidamente projettando, in un crogiuolo di terra arroventato, una miscela di 3 parti di *fluoruro doppio di silicio e di potassio*, con 1 parte di *sodio* in piccoli pezzi, ed 1 parte di zinco in granelli. Si aggiunge a questa miscela, nel crogiuolo, un po' di fluoruro doppio di silicio e di potassio, e si copre il crogiuolo. Si produce una reazione vivissima con un rumore stridente, e la massa entra in fusione; si agita allora con una verga di ferro o d'argilla, e si continua a riscaldare finchè lo zinco cominci a volatilizzarsi. Si toglie allora il crogiuolo dal fuoco, e quando è freddo, si scioglie lo zinco nell' acido cloridrico. Si ottiene così del silicio in bellissimi cristalli (Troost).

Silice o acido silicico ($SiO^2 = 30$). — Vi sono poche sostanze che si trovino così sparse nella natura come l'*acido silicico*. Quando è puro, costituisce il *quarzo jalino* o *cristallo di rocca,* che si presenta in bei prismi incolori a sei facce, terminate da piramidi pure a sei facce (fig. 114). Serve allora a fare vasi d'ornamento, istrumenti di ottica, vetri da cannocchiali, che hanno il gran vantaggio di non consumarsi collo sfregamento, in ragione della loro durezza, e che perciò conservano indefinitamente la loro levigatura. È nei terreni cristallizzati, e sopratutto nei filoni che li attraversano che si mostrano i più belli e i più voluminosi cristalli di quarzo; si traggono principalmente dalle Alpi del Delfinato, dalle montagne della Tarantasia e del Madagascar. In Italia gli splendidi campioni di cristallo di rocca sono conosciuti in commercio sotto il nome di *diamanti della Tolfa*, dal nome del paese, presso

Civitavecchia, dove si trovano (fig. 116). Il *quarzo jalino* forma una parte essenziale delle rocce cristalline, quali il *granito*, il *protogine*, la *pegmatite*, il *micaschisto*, ecc., dove esso è associato ad altre specie minerali, specialmente al *feldspato* ed alla *mica*.

Fig. 115. — I CACCIATORI SANNO BENISSIMO CHE NEI CAMPI COPERTI DI STOPPIE LE LORO SCARPE SONO TAGLIATE COME DA UNA SPECIE DI VETRO.

La *silice anidra cristallizzata*, o *quarzo*, presenta sulle facce delle strie caratteristiche, perpendicolari agli spigoli. È un corpo duro che riga il vetro. La sua densità è di 2,6. Quando lo si calcina per lungo tempo al rosso, la sua densità diminuisce e diventa 2,2. *Amorfa* e *anidra*, la silice è una pol-

vere bianca insolubile nell'acqua; *gelatinosa* essa è leggermente solubile nell'acqua e negli acidi allungati. La *silice idrata* si scioglie nelle soluzioni alcaline a freddo, il *quarzo* non si scioglie che con lentezza estrema negli alcali mantenuti in ebollizione. Fra gli acidi, l' *acido fluoridrico,* solo, attacca la silice dando del *fluoruro di silicio;* reazione utilizzata nell'incisione sul vetro:

$$SiO^2 + 2HFl = SiFl^2 + 2HO.$$

L'*agata* è una pietra translucida, scintillante sotto l'acciarino, che riga facilmente il vetro, ornata di colori vivaci e variati. Essa ha per base la silice. È una varietà del *quarzo* che comprende tutti quelli che non hanno l'aspetto vetroso. Il suo nome viene da Acate, fiume di Sicilia, sulle rive del quale si trovano queste gemme. Esse prendono diversi nomi, secondo la diversità dei loro colori. Quando assumono una bella tinta rosso ciliegia, si chiamano *corniole;* il colore arancio più o meno carico fa dar loro il nome di *sardoniche;* quando sono colorate in verde tenero, prendono il nome di *prassi* o *crisoprassi;* in verde scuro, quello di *elitropie;* in celeste, quello di *zaffirine;* si dà loro il nome di *calcedonie* quando sono nebulose, biancastre, lattee o azzurrognole. Si chiamano *erborizzate* o *arborizzate* quando nell' interno della loro pasta offrono delle rappresentazioni di erbe o di alberi, e *dendritiche* quando sembrano racchiudere del muschio. Questi fenomeni sono prodotti da differenti metalli allo stato di ossidi, quali il ferro o il manganese, che, sciolti fn un fluido, son penetrati lentamente in queste agate nel momento della loro iormazione. L'agata si incontra talvolta in palle piene di *quarzo jalino* (cristallo di rocca) di diverse tinte; segate trasversalmente, esse rappresentano allora delle specie di bastioni che per la loro regolarità furono spesso ricercate per collezioni. L'agata si trova altresì in palle vuote le cui pareti sono tappezzate di cristalli colorati, o ripiene di una sostanza terrosa o contenenti un nocciolo solido di creta; si chiamano *geodi.* Il *diaspro* stesso non è altro che un'agata opaca, colorata da differenti sostanze, in rosso, giallo o verde, ora uniformemente, ora in liste o macchie. Si distingue il *diaspro onice,* il *diaspro sanguigno* ed il *diaspro screziato.* La Sicilia è ricca di bei diaspri; in Siberia se ne trova una varietà listata di verde e di viola oscuro, che è abbastanza apprezzata. Quello di Baumholder, in Prussia, è giallo oscuro con erborizzazioni nere. La *pietra del paragone* è una specie di diaspro. Fra le opere d'arte legateci dall'antichità greca o romana, non si trovano nè colonne, nè vasi di diaspro; oggi stesso, i monti Urali sono i soli che possano fornire pezzi di *diaspro* tali da ricavarne oggetti artistici di grandi dimensioni. La materia che si estrae nell'Altai (Revennaja sopka) sotto il nome

Fig. 116. — Cristallo di quarzo jalino.

di *diaspro*, proviene da un magnifico *porfido listato*. Il vocabolo stesso si trova nelle lingue semitiche; fu applicato altresì a frammenti di *jaspachat* e ad un'opala diasproide, conosciuta dagli antichi sotto il nome di *diaspronice*: Plinio colloca il diaspro nel numero delle gemme opache. Questa materia era così poco comune presso gli antichi, che Plinio, parlando di un pezzo di diaspro di undici pollici di lunghezza, si crede in obbligo di affermare di aver veduto egli stesso una tale rarità. Secondo Teofrasto, la pietra *smaragd o smeraldo*, di cui furono tagliati grandi obelischi, non sarebbe altro che *diaspro non listato*. L'onice, (da una parola greca che vuol dire *unghia)* è una varietà di agata il cui colore si avvicina a quello dell'unghia. Si dà pure questo nome a quelle che sono rimarchevoli per la vivacità dei loro colori o la regolarità delle loro zone, ora diritte e parallele, ora ondulate o concentriche. Talvolta le disposizioni delle zone danno a questa pietra una gran rassomiglianza colla pupilla dell'occhio, e le fanno prendere il nome di *agata occhiuta*.

Si sbiancano le agate immergendole nell'*acido ipoclorico* bollente; si colorano facendole bollire prima nell'olio, poi nell'*acido solforico*. L'ebollizione scaccia l'aria contenuta nei pori, e l'olio che vi si era introdotto, essendo abbruciato dall'acido, sviluppa un bel color nero che regna nelle vene opache, mentre le vene trasparenti restano senza alterazione, ed altre passano ad una bianchezza più splendida. Le vene opache essendo le sole che si trovano colorate, sembra che sieno assai più porose delle altre, le quali si oppongono all'introduzione di ogni colore.

Il nome d'*ametista* viene dal greco (*a* privativo e *methé*, ebbrezza), perchè gli antichi attribuivano a questa pietra la proprietà di preservare dall'ubbriachezza; è per ciò ch'essi incidevano sulle coppe di lusso, fatte con questo prezioso minerale, la testa di Bacco. È una gemma appartenente al *quarzo trasparente*, colorato dall'*ossido di manganese* in un bel colore viola porpureo; essa armonizza benissimo coll'oro. Le più belle vengono dalle Indie, dalle Asturie, dal Brasile, dalla Siberia; se ne trovano in Francia, sopratutto nelle Alte Alpi. Era una delle dodici gemme che componevano il pettorale del sommo sacerdote degli Ebrei. Il suo colore è pure il segno caratteristico della dignità dei vescovi della Chiesa cristiana; essa fu adottata per ornare il loro anello pastorale.

Il *granato*, detto anche granata, è essenzialmente composto di silice ed allumina; ma queste sostanze sono spesso unite al ferro, alla calce, al manganese ed alla magnesia. I *granati* sono per la maggior parte di un color rosso vivo e vermiglio; qualche volta papavero, aranciato, giallognolo, verdastro e bruno nero. Certi granati, color sangue bruno, esposti alla luce, sembrano carboni infocati. Il *granato violaceo* è considerato come il più perfetto. I *granati di Boemia* sono di un color rosso vinoso di una tinta forte, che non perdono che assai difficilmente col fuoco. Si adoperano nella gioielleria, mettendovi al disotto una foglia d'argento per dar loro maggior vivacità. Il granato che possiede un color rosso fuoco vivissimo è probabilmente il *carbonchio* degli antichi, che, dicevano essi, scintillava di luce nell'oscurità.

Il *topazzo* trae il suo nome dal greco *Topazos;* isola del mar Rosso ove esso si trovava. È composto di silice e d'allumina, unite a fluoruro d'allu-

minio. Questa gemma è vetrosa, brillante, solitamente di un bel giallo d'oro, talvolta rosea ed azzurrognola. Esiste una specie di topazzo, la cui tinta è poco costante e delle più strane; quando lo si espone in un piccolo crogiuolo ripieno di ceneri sopra un fuoco graduato, ma fino ad arroventare il crogiuolo, esso perde il suo colore aranciato, e prende una bella tinta rosea; lo si chiama allora topazzo bruciato. Il calore e lo strofinamento lo rendono elettrico. Il topazzo era la seconda pietra della prima fila sul *pettorale* del sommo sacerdote degli Ebrei; vi si incideva il nome della tribù di Simeone. Gli antichi lo consideravano come utile contro l'epilessia, la malinconia, ecc.

Le altre pietre preziose, di cui parleremo più innanzi, sono composte essenzialmente d'altre materie; ma tutte contengono quantità maggiori o minori di *silice*.

La *schiuma di mare* è una sostanza composta di 3 equivalenti di *silice*, 1 di *magnesia* e 2 d'acqua. La varietà più ricercata è compatta, suscettibile di essere lavorata e di ricevere una bella levigatura. La si impiega quasi esclusivamente nella fabbricazione delle pipe. È una sostanza generalmente cara. Tuttavia si trovano alcuni filoni di schiuma di mare nel bacino di Parigi, presso Champigny (Seine-et-Oise), nel Gard, e presso Madrid; ma queste varietà hanno poco valore, perchè sono troppo tenere. Ciò nondimeno se ne fabbricano pipe, ma di poca durata e meno costose di quelle fabbricate colla schiuma di mare proveniente dall'Asia Minore. Le pipe di schiuma di mare sono molto in uso in Turchia e formano una parte importante del lusso ottomano (fig. 112 a pag. 249).

Questa materia si estrae da un bacino che appartiene in proprietà ad un convento di dervis, e situato a Kiltschik, presso Konic, in Anatolia. Essa è dolce e untuosa al tatto, e diventa bianca e dura dopo la sua esposizione al fuoco. La fabbricazione delle pipe di schiuma di mare in Anatolia, si fa collo stampo o forma che dir si voglia. Si impasta questa terra e la si foggia nelle forme, press' a poco come si pratica colle pipe comuni. Le pipe dopo modellate si espongono al sole per asciugarle, poi al fuoco fino a farle giungere al rosso ciliegia per indurirle; infine si fanno bollire nel latte, si asciugano di nuovo e si levigano con asperella. Talvolta si colorano facendole cuocere in un bagno contenente dell'ossido di ferro o tutt'altra materia colorante. Nell' impastamento della schiuma di mare, si ha gran cura di impiegare solamente l' acqua di pioggia: perchè le acque delle fonti contenendo sempre dei sali calcarei farebbero scoppiare la materia all'ultima cottura. È a Konic che si prepara tutta la schiuma di mare che vien esportata; essa è lavata meglio di quella impiegata sul luogo pel getto in forme. La si foggia in mattonelle che si fanno seccare e cuocere a metà; il fabbricante vi incide la sua marca, poi vengono consegnate agli industriali di Germania. È per la via di Vienna in Austria, che le schiume di mare arrivano dalla Turchia Asiatica, ed è in questa città che i Sassoni vanno a provvedersene. È la Germania che fornisce le pipe di schiuma di mare. Le più ricercate in Francia si fabbricano a Rulha, in Sassonia. Le pipe si tagliano e poi si assoggettano ad un' ultima cottura, dopo di averle preparate con sego e cera, quando si vogliono ottenere bianche; esse allora sono di un prezzo elevato, specialmente quando sono voluminose. Le pipe gialle sono preparate all'olio; ma

trovano pochi acquirenti. Le schiume di Vienna, che certi conoscitori apprezzano più di quelle di Sassonia, non si preparano punto al sego, ma solamente alla cera ed assai leggermente.

Le pipe dette di *finta schiuma* si fanno colle schegge della vera schiuma di mare; quando si taglia nella massa, ciò che ne cade è ridotto in polvere, di cui si fa una pasta che si lascia indurire. È con quella pasta che si fanno le pipe. Sono più tenere e di poca durata perchè la prima cottura che ha subito la materia, al momento della fabbricazione delle mattonelle, le ha fatto provare un specie di *calcinazione*, la quale è a pregiudizio di una buona coesione.

La fabbricazione artificiale della schiuma di mare è semplicissima. La preparazione si fa per via di doppia decomposizione precipitando il *trisilicato di potassa* col *solfato di magnesia*. La preparazione del *trisilicato di potassa* è lunga, ma facilissima e poco costosa. Si ottiene questo corpo facendo fondere insieme 10 parti di potassa d'America, 15 di quarzo ridotto in polvere fina ed 1 di carbone, in un crogiuolo d'argilla refrattaria, ad un calore sostenuto durante sei ore. Il carbone viene aggiunto per decomporre l'acido carbonico del carbonato di potassa che l'acido silicico non scaccia senza il soccorso di un fuoco ardente e prolungato. Il risultato della fusione è un vetro pieno di bolle e colorato in grigio nerastro dal carbone eccedente. Esso attira leggermente l'umidità dell'aria screpolandosi e prendendo un aspetto non rilucente. Occorrono parecchie settimane perchè questo cambiamento si operi quando il vetro è in pezzi, invece non tarda a succedere quando lo si espone all'aria, dopo averlo polverizzato. Se, dopo che il sale si è combinato coll'acqua dell'atmosfera, vi si versa sopra dell'acqua *fredda*, questa scioglie i sali stranieri che si trovavano nella potassa e che, quando il vetro è polverizzato, si presentano liberamente all'azione dissolvente dell'acqua nella quale, a *freddo*, la massa vitrea propriamente detta è insolubile o pochissimo solubile. Così purificato da un'ultima lavatura nell'acqua distillata, il vetro si scioglie completamente in 4 o 5 volte il suo peso d'acqua *bollente*, nella quale si projetta la polvere di vetro in piccole porzioni, mescolando sempre e facendo costantemente bollire il liquido; se vi si gettasse tutta la polvere in una volta, essa si agglomererebbe e si discioglierebbe poi più difficilmente. Si continua a mantenere l'ebollizione finchè tutto ciò che è solubile sia disciolto, il che esige tre o quattro ore. Si passa la soluzione attraverso una tela, poi la si fa concentrare; nel primo tempo si forma sulla superficie del liquido una pellicola che si scioglie appena toccata. Questo liquido presenta allora la consistenza di un siroppo poco denso. Il suo peso specifico è di 1,24 a 1,25. Esso si conserva in vasi coperti senz'essere decomposto dall'aria. Ma, concentrato, è decomposto dall'acido carbonico dell'atmosfera. Esso ha una tinta opalina e scorre difficilmente. Quando il suo peso specifico è di 1,25 esso contiene 28 per 100 di *trisilicato di potassa*. È a questa densità che bisogna condurlo per la precipitazione col *solfato di magnesia*.

In un litro di questa soluzione segnante 1,25 al pesasali, si versa una soluzione di 220 grammi di solfato di magnesia cristallizzato in 500 grammi d'acqua distillata. La temperatura dei due liquidi, al momento della miscela, deve essere di 75° centigradi. Si ottiene allora un composto gelatinoso che si

lava a parecchie riprese nell'acqua ordinaria, la cui temperatura deve essere di 50° a 60° per le prime lavature, e finalmente nell'acqua fredda. Il precipitato lavato viene allora versato in mastelli di zinco, dove asciugandosi all'aria libera ed al riparo della polvere, produrrà una massa compatta che possiede la consistenza, la bianchezza della schiuma di mare naturale, e che darà all'analisi chimica una composizione perfettamente identica, quella di un *trisilicato di magnesia* con due atomi d'acqua.

Questa *schiuma di mare* si lascia lavorare come la schiuma di mare naturale, riceve le medesime preparazioni e la stessa levigatura. Essa offre di più il vantaggio, quando il precipitato è semidisseccato, di poter essere modellata senza provare nessun restringimento sensibile alla temperatura del rosso oscuro, temperatura alla quale bisogna sempre portare gli oggetti che provengono dalla lavorazione a mano o dalla forma, affinchè possano ricevere la levigatura definitiva ed acquistare una coesione sufficiente che li renda adatti a sopportare per un certo tempo il logorìo dell'uso.

La *silice*, mista semplicemente ad alcune sostanze straniere, forma pure le *pietre molari* fra le quali si schiaccia il grano e che spesso servono nelle costruzioni; i *sassi* o *selci*, coi quali si fanno le pietre focaje; i gres, pel lastricato delle strade; le *sabbie* che entrano nella composizione dei vetri d'ogni specie; i *tripoli*, che servono alla pulitura di certi metalli, come l'ottone, e di certi corpi duri, ecc.

Tutte le acque delle nostre fonti, pozzi, e fiumi, racchiudono quantità più o meno considerevoli di acido silicico, che non si può comprendere come siasi disciolto, se non ammettendo che l'acqua si sia trovata in contatto con esso, nel momento in cui si separava da una delle sue combinazioni, e quando esso si presentava allo stato di materia *gelatiniforme*, sola circostanza in cui esso possa sciogliersi sensibilmente.

Tutte le acque termali, in modo speciale, contengono della silice e spesso in proporzioni tanto considerevoli che ne depositano intorno ad esse delle masse enormi, sotto forma di concrezioni, e che incrostano tutti gli oggetti sui quali passano. Sotto questo rapporto, si possono citare come i più notevoli fra gli altri i *geyser* d'Islanda e le fonti bollenti della Nuova Zelanda; queste ultime hanno formato intorno ad esse degli enormi bacini gradinati ad anfiteatro, unicamente costituiti da silice di un bianco diafano. Le legna pietrificate o fossili, le conchiglie fossili devono pure la loro origine alla silice, così disciolta nell'acqua.

Nel regno organico, è ancora l'acido silicico che forma gli involucri protettori di certi insetti, i gusci dorsali degli animali acquatici, la barba delle piume degli uccelli, ed anche i *calcoli* o *pietre* che si formano nella vescica dell'uomo; entra in grandi proporzioni nell'epidermide delle graminacee, delle asperelle, delle palme, le cui foglie ed i gambi sono duri, consistenti e difficilmente alterabili. La paglia del grano ne racchiude fino a 70 per 100; è per ciò che può stare in piedi, dritta, e sostenere una spiga sempre pesante per una canna così sottile. I cacciatori sanno benissimo che nei campi coperti di *stoppie*, dopo la mietitura, le loro scarpe sono tagliate come da una specie di vetro (fig. 115 a pag. 257). Finalmente le rocce dei terreni ignei, quali i *graniti* i *gneiss*, *porfidi*, i *basalti*, le *lave* dei vulcani, ecc., non sono che ag-

glomerazioni di silicati, come la massima parte delle *gemme*, fra le quali citeremo, oltre a quelle di cui abbiamo parlato:

Giargone Giacinto Disteno	Silicati di zirconio.
Epidoto Granato Tormalina Pirosseno	Silicati semplici o composti d'allumina.
Idocrasio Axinite	Silicati doppii di calce.
Smeraldo Acquamarina Euclasio	Silicati doppii di glucinio.
Peridoto Ipersteno Zaffiro d'acqua (1)	Silicati composti di magnesia.
Oltremare (2) Jade (3) Pietra di Labrador	Silicati doppii di soda.
Amfigeno Macla (4)	Silicati doppii di potassa.

Composti di silicio. — Citeremo alcuni dei composti di silicio, senza fermarci a trattare di quelli che non presentano che un interesse puramente scientifico.

Il sesquiossido di silicio (Si^4O^6,H^2O^2). — Corpo solido, bianco.

Il protossido di silicio (Si^2O^2,HO). — Corpo solido, bianco.

Il solfuro di silicio (SiS^2). — Corpo solido, bianco, d'apparenza terrosa, infusibile, appena volatile, conservantesi benissimo nell'aria asciutta; ma all'aria umida si decompone, dando *acido silicico anidro* e gas solfidrico.

$$SiS^3 + 3HO = SiO^3 + 3HS.$$

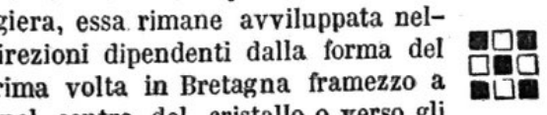
---

(1) *Zaffiro d'acqua.* — Nome speciale attribuito dai giojellieri alla *cordierite,* sostanza di colore azzurrigno traente al violaceo, trasparente in vario grado.

(2) *Oltremare.* — Più comunemente chiamato *lapis lazzuli* o lazzulite; è una materia di un colore azzurro più o meno intenso, si usa in giojelleria ed anche per musaici ed intarsi.

(3) *Jade.* — Pietra di colore verdastro od olivastro, durissima, più nota sotto il nome di saussurite (perchè scoperta da Saussure) o diaspro melochite.

(4) *Macla.* — Sostanza formatasi in un modo speciale in mezzo ad alcuni depositi. Se la materia polverosa in mezzo alla quale succede la cristallizzazione è leggiera, essa rimane avviluppata nell'interno del cristallo e si dispone geometricamente nelle direzioni dipendenti dalla forma del poliedro. Ciò succede appunto nella *macla*, trovata per la prima volta in Bretagna framezzo a schisti micacei. La materia nera di tali schisti si è disposta nel centro del cristallo o verso gli angoli, ed anche nel senso delle diagonali. L'unita figura dà un'idea abbastanza esatta di codeste singolari cristallizzazioni. *(Beudant.)*



Nell'acqua si produce la medesima reazione, con questa differenza che la silice resta nella dissoluzione. Questa reazione spiega la presenza della silice in certe acque che contengono pure dell'acido solforico, come quelle dei geyser; sarebbe allora il risultato della decomposizione del *sulfuro di silicio*. Questo corpo, d'altronde senza importanza, offre dell'interesse dal solo punto di vista dei fenomeni geologici.

Il bicloruro di silicio ($SiCl^3$). — Corpo liquido molto volatile d'un odore piccante, acido, che provoca le lagrime ed irrita fortemente la mucosa nasale. La sua densità è di 1,52; quella del suo vapore, 5,939. Spande densi fumi all'aria, condensando l'umidità atmosferica che lo decompone, producendo acido silicico e cloridrico.

$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

Arrossa fortemente la carta di tornasole. Sebbene sia più pesante dell'acqua, versandone una goccia sopra questo liquido, essa sta a galla: il vapore che se ne sviluppa forma un involucro che la sostiene. L'acqua ne scioglie una certa quantità; ma bentosto il cloruro si decompone e la *silice* fa rappredere il liquido in gelatina: è il mezzo più sicuro per avere l'acido silicico puro.

Il bromuro di silicio ($SiBr^3$). — Liquido senza colore, che spande all'aria fumi bianchi.

Il sesquibromuro di silicio (Si^4Br^6). — Corpo solido cristallizzato in lamelle.

Il fluoruro di silicio ($SiFl^2$). — Gas senza colore, d'un odore speciale particolarmente soffocante, acido. Al contatto dell'aria, spande fumi bianchi. La sua densità è di 3,37. Spegne i corpi in combustione e non intacca il vetro. L'acqua lo decompone in silice ed in acido *idrofluosilicico*:

$$3(SiFl^2) + 2HO = 2(HFl,SiFl^2) + SiO^2.$$

Questa reazione è utilizzata per riconoscere la presenza della silice in una sostanza minerale; si mescola questa materia polverizzata con fluoruro di calcio puro ed acido solforico; si scalda in una piccola storta di platino, e si fa rendere il gas che si svolge nell'acqua; si vede comparire un deposito di silice gelatinosa.

L'acido idrofluosilicico ($HFl,SiFl^2$). — Quest'acido non è conosciuto che in soluzione. Esso forma cogli alcali dei sali insolubili. Questa proprietà è utilizzata per riconoscere i sali di potassa, per la preparazione dell'*acido clorico* e dell'*acido perclorico*.

Classificazione dei metalloidi. — I metalloidi furono divisi in quattro gruppi o famiglie naturali. Questa classificazione, dovuta a Dumas e fondata sulla composizione e sulle proprietà dei composti che essi formano coll'idrogeno, considerato come metallo, riavvicina nel modo più felice i corpi che presentano delle notevoli analogie. Basta dunque studiare in particolare uno dei corpi di ogni gruppo per prevedere le reazioni che presenterebbero nelle me-

desime circostanze gli altri corpi della stessa famiglia. Riassumiamo questi caratteri analoghi nel seguente quadro:

CARATTERI ANALOGHI AI CORPI DEL MEDESIMO GRUPPO.

1.ª FAMIGLIA.

Fluoro. Cloro. Bromo. Jodio.	Affinità grandissima per l'idrogeno; affinità debolissima p l'ossigeno. Idracidi energici, ossiacidi poco stabili. Grande solubilità nell'acqua, odore forte che è loro speciale; isomorfi, cristallizzano in cubi. Essi risultano da un volume di questi gas e da un volume d'idrogeno combinato senza condensazione.

2.ª FAMIGLIA.

Ossigeno. Solfo. Selenio. Tellurio.	L'acido solforico ha per analoghi l'acido selenico e l'acido tellurico, come l'acido solforoso, gli acidi selenioso e telluroso; l'acido solfidrico, gli acidi selenidrico e telluridrico. Il solfo è un ossigeno solido, e com'esso, brucia i metalli ed il carbone. L'acido carbonico ha il suo analogo nell'acido solfocarbonico; agli ossidi corrispondono i solfuri. Due volumi d'idrogeno e due volumi di questo gas si combinano. Gli acidi hanno un odore press'a poco comune. Gli acidi formano dei sali isomorfi fra di loro; come pure vi è isomorfismo fra i seleniuri, i sulfuri ed i tellururi.

3.ª FAMIGLIA.

Azoto. Fosforo. Arsenico.	Un equivalente di questi corpi, combinato con tre equivalenti di idrogeno, dà dei composti corrispondenti, tutti e tre decomponibili con esplosione e luce dal cloro; essi hanno un odore vivo e nauseabondo. Gli acidi sono omogenei; per ultimo i fosfati e gli arseniati sono isomorfi e in natura si trovano costantemente associati.

4.ª FAMIGLIA.

Carbonio. Boro. Silicio.	Resistenza al calore ed ai dissolventi; si trovano nei tre stati allotropici del carbonio: stato amorfo, stato grafitoide, stato adamantino. Durezza, forma, splendore analoghi allo stato di cristallizzazione.

L'idrogeno è al di fuori di tutte queste famiglie, perchè esso deve essere considerato, come l'abbiamo già detto, piuttosto come un metallo che come un metalloide.

Fine del Libro primo.

ORO
RAME
FERRO
ARGENTO
PLATINO
A. DENIS

LIBRO SECONDO

METALLI

CAPITOLO I.

Preliminari.

Storia. — Prima della scoperta dei *metalli*, le armi e tutti gli istrumenti di cui si servivano i popoli primitivi per fabbricare le loro armi e gli utensili necessarii ai bisogni della vita, altro non erano che pezzi o schegge di pietre silicee, taglienti ed acuminate, od ossa. Le loro scuri erano di pietra; lo scalpello più usato si fabbricava coll'osso di un avambraccio umano. Per coltello avevano, sia una conchiglia, sia un frammento di diaspro. Quell'epoca fu perciò detta *età della pietra*. Presso i Polinesii, prima dell'arrivo degli Europei, un dente di pescecane fisso in un manico di legno, forniva un trivello; un pezzo di corallo serviva di lima, e la pelle di una razza da brunitojo. La loro sega si componeva di denti di pesce fissati sopra un pezzo di legno duro, e la forma delle loro armi non era meno rozza; avevano delle mazze di pietra, delle frecce e delle lance munite di selce. Per costrurre i loro canotti, impiegavano il fuoco, coll'ajuto del quale scavavano dei grossi tronchi d'albero. Fabbricavano i loro utensili da falegname, i loro tomahawk sfregando l'una contro l'altra due pietre, finchè esse avessero ricevuto la forma voluta; ma dopo tanta fatica, non ottenevano che arnesi imperfetti, subito spuntati e improprii ad ogni uso; bisognava spesso ricominciare il duro lavoro.

La mancanza d'istrumenti fu, senza dubbio, come osserva Jonveaux nella sua *Storia dell'industria del ferro*, un grande ostacolo al progresso delle nazioni, prima che l'arte di fondere e lavorare i metalli fosse nota. È molto verosimile che approdando alle nostre coste i Fenici trovassero nei nostri antenati la medesima avidità pel bronzo ed il ferro, che ai nostri giorni dimostrano i selvaggi all'arrivo di una nave europea. I selvaggi bretoni, dai capelli e dal viso coperti di una tintura azzurra, accorrevano verso la riva per vedere le navi, e portare agli stranieri alimenti e pelli in cambio dei prodotti di un incivilimento più avanzato.

Difatti, gli strumenti, gli utensili e le diverse armi scoperte dappertutto in Bretagna ed in Inghilterra, negli antichi luoghi di sepoltura, dimostrano chiaramente che quelle contrade hanno esse pure attraversato, se ci è concessa questa espressione, l'età della pietra e della selce. Si sono messi a confronto gli uni cogli altri, armi ed arnesi europei ed oggetti analoghi portati dai mari del Sud; e si riconobbe esistere tra essi una tale rassomiglianza, che è difficile credere che non abbiano appartenuto alla medesima razza ed alla medesima epoca, e più ancora che sieno l'opera di popoli separati nello spazio da tutto un emisfero, e nel tempo da venti secoli. Quasi tutte le armi di una collezione trovano il loro consimile nelle altre; le mazze di pietra, le lance di selce o di diaspro, le frecce di ossa, le seghe di pietra dentate, dimostrano come l'ingegno inventivo, in pari circostanze ricorse ai medesimi procedimenti.

In quell'epoca, ogni progresso, ogni incivilimento, come femmo già precedentemente notare, era impossibile. Infatti, per abbattere un albero con un'ascia di selce, sarebbe occorso un mese di lavoro, e per dissodare il più piccolo spazio di terreno destinato alla coltura, avrebbero dovuto concorrere gli sforzi riuniti di un'intiera tribù. La medesima causa impediva di costruire le case, e, per conseguenza, la tranquillità domestica, la sicurezza, lo studio ed i raffinamenti dell'incivilimento erano impossibili. Emerson, sagacemente osserva che una casa ha un'influenza considerevole sulla tranquillità e sullo sviluppo dell'uomo. In una caverna o sotto una tenda, il selvaggio nomade non lascia morendo eredità più ricca di un cavallo o di una volpe; ma, appena egli diventa capace di quel lavoro che ci sembra tanto semplice: costruire una casa, tiene lontani i suoi nemici: è al riparo dai denti degli animali feroci, dal freddo e dalle intemperie dell'atmosfera, e le sue nobili facoltà cominciano a produrre frutti preziosi. È allora che nascono le invenzioni e le arti, l'urbanità dei modi e le dolcezze della vita sociale. Ma per fabbricare una dimora sicura e comoda, in una parola, il focolare della famiglia, questo germe della società, era indispensabile possedere istrumenti migliori degli arnesi di pietra.

Così si spiega il perchè la maggior parte dei popoli barbari d' Europa furono nomadi: dapprima cacciatori, erranti di foresta in foresta alla caccia della selvaggina, come gli Indiani dell'America; poi pastori che seguivano da un pascolo all'altro le gregge che avevano saputo addomesticare, nutrendosi del loro latte e della loro carne, coprendosi colle loro pelli, riunite insieme da strisce di cuojo. Finalmente si inventano gli istrumenti di metallo, senza i quali è impossibile applicarsi all'agricoltura. Allora cessano le mi-

grazioni; le tribù cominciano a formare dimore stabili, erigendo capanne, villaggi, città.

Una leggenda scandinava ritrae felicemente quest' ultimo periodo: « C'era una gigantessa, la cui figlia scorse un giorno un coltivatore che lavorava i suoi campi; ella corse a lui, l'afferrò fra l' indice e il pollice, mise lui, il suo aratro e i suoi buoi nel grembiale, e corse da sua madre, dicendole: « Che bestia può esser mai questa che trovai sulla sabbia? » La gigantessa le rispose: « Figliuola, gettala via; dobbiamo abbandonare questa terra, poichè ecco il nostro nuovo re. »

Quali sono i *metalli* che furono conosciuti pei primi? Evidentemente, dice il signor Hœffer, quelli che s'incontrano in natura colle loro proprietà fisiche più spiccate. L'oro nativo attira, pel suo colore ed il suo splendore, non solo l'attenzione dei selvaggi, ma anche lo sguardo di certi animali, come le gazze e i corvi. Nei più antichi idiomi, in fenicio, la parola *zahab*, oro, ha per radice il verbo *tzanab*, brillare. Ai tempi di Mosè, e senza dubbio anche molto più in addietro si facevano delle coppe, dei turiboli, dei candelabri, con oro puro: si sa quanto l'oro, non indurito dalla lega, sia facile da lavorarsi col martello. L'argento parimenti dovette essere conosciuto di buon'ora; perchè lo si trova nativo, benchè meno sovente dell'oro. Gli Egizii sembrano avere, pei primi, impiegato l'oro e l'argento come mezzi di scambio e segni di ricchezza. Quei metalli si vendevano primitivamente a peso, come si pratica ancor oggi in China. Non fu che posteriormente ad Abramo, il quale, 1900 anni prima di G. C., aveva portato dall'Egitto la pesatura dell'oro e dell'argento greggio, che si stabilì il costume di fabbricare con questi metalli dei pezzi rotondi, quadrati o poligonali, marcati di impronte e segni convenuti. Le monete più antiche portano figure di animali; particolarmente di vacche e di tori, che erano le divinità egizie.

Dopo l'oro e l'argento vengono, per ordine di anzianità, il *piombo*, lo *stagno*, il *rame*, il *mercurio* ed il *ferro*. Questi metalli esistono in natura il più ordinariamente allo stato di *minerali*, vale a dire combinati col *solfo*, l'*ossigeno*, il *fosforo*, ed altri elementi che ne alterano completamente l'aspetto. Il ferro greggio, in masse non lavorate, era pure impiegato fin dalla più remota antichità, e Omero ne parla nell'*Odissea*. Lo *zinco* non era conosciuto, sotto il nome di *crisocalo* o d'*oricalco*, che in lega col rame ed allo stato di ossido, chiamato *ponfolice*.

Fino al VII secolo dell'èra nostra, i metalli conosciuti erano in piccolissimo numero, e, nel medio evo, gli alchimisti attribuivano loro rapporti misteriosi coi pianeti, li rappresentavano coi simboli ai quali essi corrispondevano, e ne davano loro il nome.

L'oro era il *Sole*, e lo si rappresentava con . . ☉
L'argento, la *Luna* . . . . . ☾
Il rame, *Venere* . . . . . ♀
Il ferro, *Marte* . . . . . ♂
Lo stagno, *Giove* . . . . . ♃
Il piombo, *Saturno* . . . . . ♄

Credevano alla possibilità della trasmutazione degli uni negli altri, e, per conseguenza, alla possibilità di convertire in oro gli altri metalli, che erano riguardati come gli abbozzi di questo, e che, perciò, si chiamavano *metalli vili, metalli imperfetti, semi-metalli.*

Da queste idee scaturiva il principio dell'*arte sacra*, il cui scopo principale era la scoperta della *pietra filosofale*, del *mercurio dei saggi*, della *panacea universale*, della *polvere di projezione*, che dovevano procurare la ricchezza e la salute perpetua.

In mezzo ad una società che credeva alla influenza di esseri invisibili e fantastici, al potere occulto dei demonii, degli angeli buoni o cattivi, ecc., è evidente che dovevano prodursi le idee più stravaganti, e si produssero infatti; ma assoggettando i metalli ad una sequela di prove nelle loro operazioni, che spesso duravano degli anni intieri, gli alchimisti dovevano per forza ottenere anche qualche risultato importante; e, difatti, essi scoprirono parecchie loro proprietà, formarono molti composti nuovi, e trovarono anche parecchi metalli nuovi, il bismuto, l'antimonio e l'arsenico.

È ben vero che sorsero molti ciurmadori, che, sotto il nome di *alchimisti*, seppero sfruttare la pubblica credulità e si sforzarono di sostituire le frodi alla scienza.

Promettendo incalcolabili ricchezze mediante la trasmutazione dei metalli, affermando potersi moltiplicare l'oro e l'argento mercè alcuni grani di *polvere di projezione*, carpivano grosse somme di danaro ai loro creduli clienti, e fuggendo dopo averli rovinati, non lasciavano loro nelle mani, che delle leghe di rame e di piombo. Per far credere alla moltiplicazione dell'oro, si servivano di piccole canne metalliche vuote, colle quali agitavano l'oro che avevano fatto mettere in un crogiuolo arroventato, in mezzo ad un' infinità di materie eterogenee e della famosa *pietra filosofale*. Dopo l'operazione si trovava effettivamente un peso d'oro molto più considerevole; ma il soprapiù proveniva dall' oro con cui si erano riempite le canne metalliche che venivano poi turate con cera nera.

Altre volte, erano carboni vuoti, ripieni di polvere d' oro o d' argento, turati con della cera, che quei ciarlatani gettavano scaltramente nei crogiuoli ove doveva compirsi la grand'opera. Finalmente alcuni si servivano di crogiuoli sul cui fondo predisponevano oro o argento ammassato in pasta leggiera. Coprivano poscia questo strato con un'altra pasta, fatta colla polvere stessa del crogiuolo ed acqua gommata che nascondeva l'oro o l'argento; poi vi gettavano il mercurio od il piombo, e, agitandolo sopra un fuoco ardente, facevano finalmente comparire il desiderato metallo, il quale non era altro che l'oro o l'argento nascosto in fondo al crogiuolo.

Uno dei tiri più audaci degli alchimisti fu quello che fece uno di costoro ad Enrico I, duca di Buglione, principe sovrano di Sedan, verso l'anno 1620. « Voi non avete, gli disse, una sovranità proporzionata al vostro grande coraggio; io voglio rendervi più ricco dell'imperatore. Non posso restare che due giorni nei vostri Stati; bisogna che vada a Venezia a tenere la grande assemblea dei fratelli; serbate solo il segreto. Mandate a chiedere del litargirio dal primo speziale della vostra città, gettatevi un sol grano della polvere rossa che vi do; mettete il tutto in un crogiuolo, ed in meno d'un quarto

d'ora avrete l'oro. » Il principe fece l'operazione (fig. 119), e la reiterò per ben tre volte in presenza dell' alchimista. Costui aveva fatto comperare prima tutto il litargirio che si trovava presso gli speziali di Sedan, e l'aveva fatto poi rivendere carico di alcune once d'oro. L'adepto, partendo, fece dono

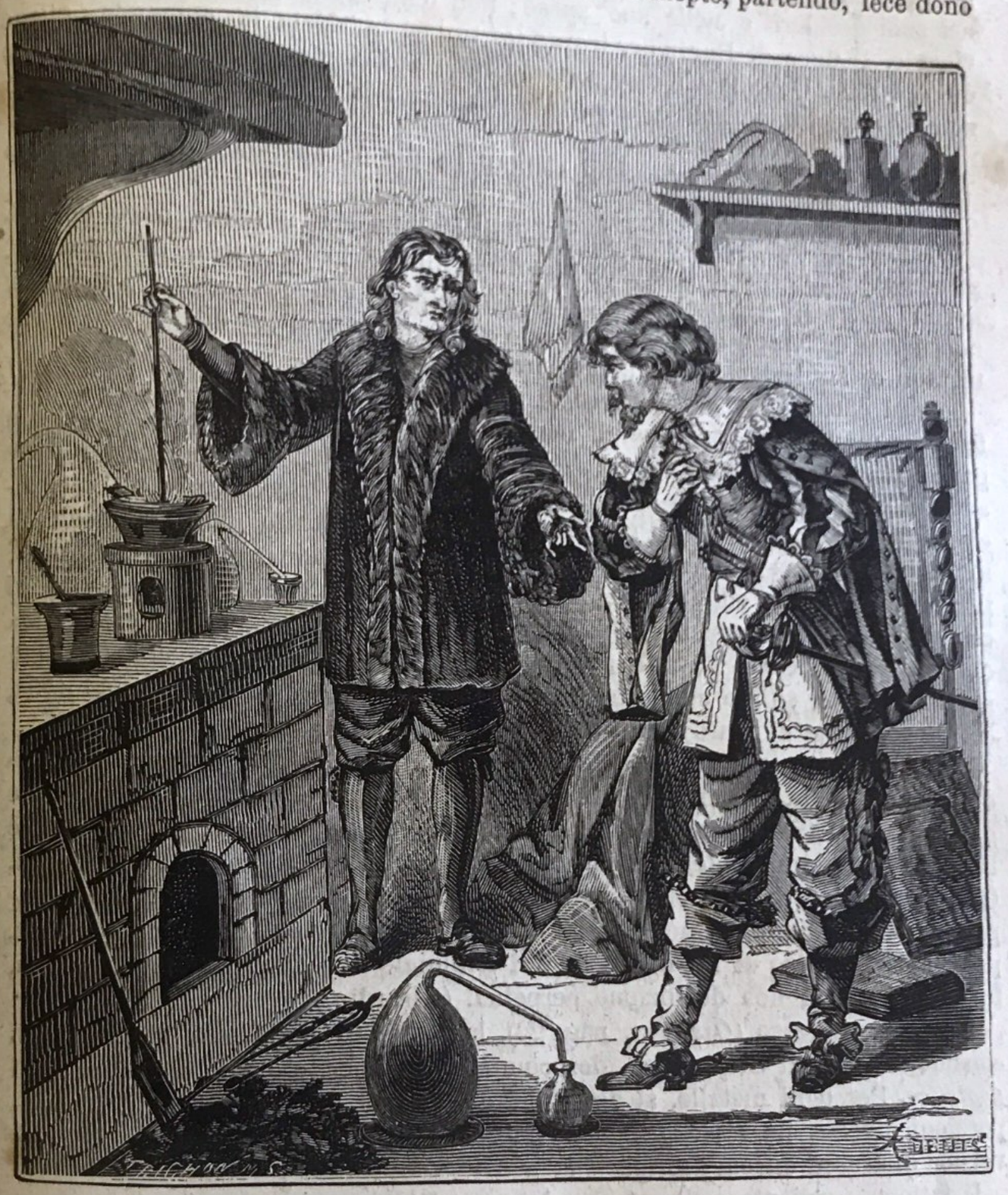


Fig. 119. — Uno dei tiri più audaci degli alchimisti fu quello che fece uno di costoro ad Enrico I, duca di Buglione.

di tutta la sua polvere di projezione al duca di Buglione. Il principe, avendo fatto 3 once d'oro con 3 grani, non dubitò nemmeno di non poterne fare 300 000 once con 300 000 grani, e già imaginava di trovarsi in possesso di 37 500 marchi d'oro, prodotto della settimana, senza pel momento calcolare

ciò che avrebbe fatto in seguito. Ci volevano almeno tre mesi per fabbricare questa polvere; il filosofo aveva fretta di partire; non gli rimaneva più nulla; aveva dato tutto al principe; gli abbisognava della moneta corrente per tenere a Venezia gli stati della filosofia ermetica. Era un uomo moderatissimo nei suoi desiderii e nelle sue spese; non chiese che 20 000 scudi pel suo viaggio. Il duca di Buglione, trovando troppo modesta la domanda, gliene diede 40 000. Quando ebbe consumato tutto il litargirio di Sedan, cosa che non richiese troppo tempo, non fece più oro, non rivide più il filosofo, e ci rimise i suoi 40 000 scudi.

Tutte le pretese trasmutazioni alchimiche furono effettuate press'a poco in questo modo.

Beckher e Glauber sono i due ultimi chimici che abbiano osato confessare pubblicamente i loro lavori sull' alchimia. Dopo questi due uomini, avendo i decreti dei parlamenti, e più ancora il ridicolo, ucciso l'alchimia, non è che di tempo in tempo che si vedono sorgere degli adepti devoti che tentano di far rivivere le folli credenze del medio evo.

È così che appare il marchese di San Germano alla corte di Luigi XV, facendo prodigalità per le quali non sarebbero bastate le ricchezze dei più grandi signori. Nessuno seppe da dove egli venisse; nessuno seppe dove andò, nè ciò che avvenne di lui. È così che si vede ricomparire un vero alchimista nella persona di Price, nel 1783. Price, distinto chimico, mostrava in Inghilterra una polvere rossa ed una polvere bianca, atte a trasformare il mercurio in oro od argento, a piacere. Egli fece questo esperimento al cospetto di molte persone pubblicamente, e in sette riprese differenti. Ma obbligato ad operare davanti alla Società reale di Londra, di cui egli era membro, Price, spinto agli estremi, si avvelenò in piena assemblea nel 1784, coll'olio volatile di lauro ceraso (fig. 120 a pag. 281).

Sette anni più tardi, veniva chiuso nel forte di San Leo, prigione di Stato della Santa Sede, il siciliano Giuseppe Belluno, che sotto il titolo di conte di Cagliostro, aveva percorso l'Europa intiera, dicendo ch'egli poteva, mercè la sua scienza trascendente come alchimista, creare dell'oro in abbondanza. Questo marrano destò molto chiasso in Francia, in causa della sua complicità nell' affare tanto noto della *Collana della Regina*. La pena capitale, pronunciata contro di lui nel 1791, dal tribunale dell' inquisizione di Roma, fu commutata in una detenzione perpetua. (Girardin.)

Abbiamo espresso (*Ossigeno,* pag. 22), la teoria di Stahl sui metalli; egli considerava questi corpi come dei composti di *calce* o *terra metallica* e di *flogistico*. Per ogni metallo, si aggiungeva a questi due componenti, in proporzioni diverse, un terzo principio, ch'esso chiamava *terra mercuriale*. Lavoisier distrusse questa teoria.

Il fatto più saliente nella storia dei *metalli* è la scoperta, fatta da Davy nel 1807, dei radicali metallici della potassa, della soda, della calce, della barite, della stronziana, sostanze considerate fino a quell' epoca come corpi semplici e designati sotto il nome di *alcali* o *terre alcaline*. Vedremo in seguito, parlando del *potassio*, come il distinto scienziato inglese ha operato per arrivare a questo importante risultato.

Un'altra scoperta non meno considerevole di quella di Davy è quella della

analisi spettrale, agente di una delicatezza infinita e che rivelò già l'esistenza di parecchi nuovi metalli.

Caratteri distintivi dei metalli. — I caratteri che distinguono i *metalli* dai *metalloidi* non sono così assoluti che spesso non vi sia luogo a dubitare se il corpo debba essere ascritto piuttosto all'una che all'altra categoria; così il *selenio* fu da alcuni collocato fra i metalli, sebbene offra uno dei caratteri che essi non presentano mai, la trasparenza sotto una certa densità; d'altra parte si colloca l'*arsenico* fra i metalloidi, e nondimeno esso offre un'opacità assoluta e splendore metallico.

L'idrogeno, che è gasoso e trasparente, offre con ciò i caratteri metalloidi più spiccati, eppure, noi l'abbiamo detto, il suo posto, per le sue proprietà chimiche, sarebbe piuttosto fra i metalli, e come metallo viene infatti considerato da alcuni chimici.

Tuttavia la separazione dei corpi semplici in due classi è consacrata dall'uso e si ammette che i caratteri generali che distinguono i metalli sono i seguenti:

1.° i metalli formano coll'ossigeno delle *combinazioni basiche* suscettibili di produrre dei *sali* unendosi agli *ossacidi;*

2.° essi sono tutti più o meno buoni conduttori del calorico e dell'elettricità, al contrario dei metalloidi; nondimeno il carbone, mantenuto per qualche tempo ad una temperatura altissima, diventa un buonissimo conduttore dell'elettricità, tanto è vero che lo si adopera per farne uno degli elementi della pila Bunsen;

3.° l'opacità dei metalli può essere considerata come quasi assoluta, quantunque, ridotti ad un leggerissimo spessore, lascino passare i raggi luminosi;

4.° essi hanno uno splendore speciale, però questo splendore non appartiene loro esclusivamente;

5.° la loro densità è più grande di quella dei metalloidi, sebbene quella del jodio, del carbonio puro, fra gli altri, sia superiore a quella di taluni, per esempio a quella del potassio;

6.° il colore dei metalli in generale varia poco; ridotti in polvere essi offrono quasi tutti una tinta grigia, che sembra bianca quando si sfregano sopra un corpo duro con un brunitojo;

7.° la loro durezza, la loro tenacità, la loro malleabilità, la loro duttilità, sebbene assai variabili, servono pure a farli distinguere dai metalloidi; infine son tutti fusibili senza eccezione, e poco volatili.

Passando dallo stato liquido allo stato solido, tutti i metalli sono suscettibili di cristallizzarsi, ma non colla medesima facilità; essi si presentano sempre sotto la forma del cubo o dell'ottaedro; tuttavia l'antimonio ha la forma romboedrica.

Classificazione dei metalli. — La classificazione dei metalli non fu ancora fatta in un modo naturale analogo a quello stabilito per i *metalloidi*. Il problema non potrà essere risolto in un modo completo se non il giorno in cui si riconosceranno perfettamente le proprietà dei metalli chiamati *metalli rari*, e che in generale sono intermediarii fra i metalli comuni.

Questa classificazione proposta da Thenard, e modificata da Regnault, vien presentata nella tavola che vedesi nella pagina seguente. Essa fu

ideata e compilata dal chimico Troost, sulla base degli studii dei suoi illustri predecessori.

Tavola di Troost per la classificazione dei metalli.

SEZIONE 1.ª	SEZIONE 2.ª	SEZIONE 3.ª	SEZIONE 4.ª	SEZIONE 5.ª	SEZIONE 6.ª
METALLI	METALLI	METALLI	METALLI	METALLI	METALLI
decomponenti l'acqua a freddo. Si ossidano nell'aria asciutta alle temperature elevate; i loro ossidi sono irriducibili col calore.	decomponenti l'acqua al disopra di 50°. Si ossidano nell'aria asciutta alle temperature elevate; i loro ossidi sono irriducibili col calore.	decomponenti l'acqua al rosso oscuro od a freddo in presenza degli acidi. Si ossidano nell'aria asciutta alle temperature elevate; i loro ossidi sono irriducibili col calore.	decomponenti l'acqua al rosso vivo o a 100° in presenza di basi energiche; formano degli acidi. Si ossidano nell'aria asciutta alle temperature elevate; i loro ossidi sono irriducibili col calore.	non decomponenti l'acqua che al rosso bianco. Si ossidano nell'aria asciutta alle temperature elevate; i loro ossidi sono irriducibili col calore.	che non decompongono l'acqua ad alcuna temperatura per impadronirsi dell'ossigeno. I quattro primi si ossidano nell'aria asciutta alle temperature poco elevate; i quattro ultimi non si ossidano a nessuna temperatura. Gli ossidi di tutti si decompongono sotto l'influenza del calore.
Potassio (1).	Magnesio.	Ferro.	Tungsteno.	Rame.	Mercurio.
Sodio.	Manganese.	Zinco.	Molibdeno.	Piombo.	Palladio.
Litio.	—	Nichel.	Osmio.	Bismuto.	Rodio.
Cesio.	Alluminio (2).	Cobalto.	Tantalio.		Rutenio.
Rubidio.	Glucinio.	Vanadio.	Titanio.		—
Tallio.	Cerio.	Cromo.	Stagno.		Argento.
—	Lantanio.	Cadmio.	Antimonio.		Oro.
Bario.	Didimio.	Indio.	Niobio.		Platino.
Stronzio.	Ittrio.	Uranio.	Ilmenio.		Iridio.
Calcio.	Erbio.		Pelopio.		
	Terbio.				
	Torio.				
	Zirconio.				

(1) In una classificazione naturale, i sei primi metalli formerebbero il gruppo dei metalli alcalini, e gli altri tre, dei metalli alcalini terrosi.

(2) Questi dieci ultimi metalli furono lasciati in questa sezione, in seguito all'impossibilità in cui si è ora di classificarli.

Questa classificazione (1) non basta più al giorno d'oggi, sebbene, nel tempo in cui venne fatta, essa abbia reso dei servigi reali; ma secondo l'espressione del Vurtz, essa sta alla classificazione naturale, fondata sopra un'assieme di carattere, come in botanica, il metodo di Linneo sta al metodo na-

(1) Malgrado la sua lunghezza, ma per riguardo alla sua importanza, togliamo la seguente esposizione così chiara delle teorie chimiche moderne dal celebre *Dizionario Universale* di P. Larousse.

turale di Jussieu. Noi ci sforzeremo di mostrare i punti che in oggi rendono inaccettabile la classificazione di Thenard.

1.° In parecchie classi figurano dei corpi che devono essere collocati fra i metalloidi. La quarta classe ne è esclusivamente composta, perchè è possibilissimo che il pelopio debba essere collocato vicino al tantalio, e che il tungsteno, il molidbeno e l'osmio passino nel rango di metalloidi. Così pure nella terza classe figura il vanadio, che secondo gli ultimi lavori del signor Roscoe, passa vicino all'uranio, nella famiglia del fosforo e dell'azoto.

2.° Dei corpi che presentano nelle loro proprietà delle analogie manifeste, sono allontanati gli uni dagli altri, in seguito ad una differenza osservata nei caratteri di valore secondario. Gli è perciò che certi corpi, quali l'alluminio ed il ferro, sono allontanati l'uno dall'altro, malgrado le grandi analogie che esistono fra i composti.

3.° Anche dal punto di vista arbitrario in cui si è posto il suo autore, quella classificazione dev' essere rifatta. Corpi quali l'alluminio ed il magnesio, che vi figurano come decomponenti l'acqua a 100°, non la decompongono in fatto che al rosso, come lo dimostrarono Sainte-Claire-Deville e Debray.

La classificazione razionale che Naquet propose pel primo, e che è oggidì press'a poco universalmente dimostrata, è quella che raggruppa i *metalli* secondo la loro atomicità. Lasciando da parte l'osmio ed il pelopio che, secondo ogni apparenza, sono metalloidi, l'indio ed il vario, la cui atomicità non si sa bene qual sia, si può adottare la classificazione che sviluppiamo qui presso.

Abbiamo già detto che nei *metalli* si osserva una potenza di combinazione che è variabile e che si manifesta col numero più o meno grande di altri atomi che questi *metalli* possono attirare. Confrontandoli fra di loro, se ne scoprono alcuni che si riavvicinano, per la loro struttura atomica, alle loro combinazioni, e che per conseguenza siamo autorizzati di riunire in un sol gruppo. Si giunge così a dividere i *metalli* in famiglie analoghe a quelle stabilite da Dumas pei metalloidi, e si vede che la composizione dei composti metallici fornisce gli elementi di una classificazione naturale dei *metalli*.

Vi è un certo numero di *metalli* che sono incapaci di fissare più di un atomo di cloro, di bromo e di jodio. I composti così formati rispondono dunque, per la loro costituzione atomica, agli acidi cloridrico, bromidrico, jodidrico. Se si paragona il cloruro di potassio od il cloruro d'argento all'acido cloridrico, si vede che un atomo di potassio od un atomo d'argento vi occupa, per così dire, il posto che l'atomo di idrogeno occupa nell'acido cloridrico. Gli atomi del potassio e dell'argento equivalgono dunque a quelli dell'idrogeno quanto alla loro potenza di combinazione. Gli altri *metalli* alcalini sono nel caso stesso e fanno parte del medesimo gruppo. I loro cloruri, i loro bromuri, i loro joduri, possiedono proprietà analoghe. Laonde si ha: bromuro di potassio = KBr, bromuro di sodio = NaBr, ecc. E lo stesso può dirsi degli ossidi di tutti i corpi che corrispondono all'acqua e racchiudono due atomi di *metallo* per un atomo d'ossigeno. I loro solfuri corrispondono all'idrogeno solforato. Ai loro ossidi ed ai loro solfuri si possono riavvici-

nare i loro idrati ed i loro solfidrati che possiedono una costituzione analoga. Così, si ha:

$$\text{Acqua} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

$$\text{Acido solfidrico} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S;$$

$$\text{Ossidi} = \left.\begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\right\} O;$$

$$\text{Idrati} = \left.\begin{matrix} M \\ H \end{matrix}\right\} O;$$

$$\text{Solfuri} = \left.\begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\right\} S;$$

e

$$\text{Solfidrati} = \left.\begin{matrix} M \\ H \end{matrix}\right\} S.$$

(M rappresenta un metallo di questa sezione.)

Per ultimo si trova che anche certi sali formati dai *metalli* possiedono una composizione simile. Lo stesso avviene pei solfati e gli azotati, che prenderemo per esempio. I solfati neutri ed acidi di potassio, di sodio, d'argento e d'idrogeno (acido solforico) hanno per formola

$$SK^2O^4,\ SKHO^4;\ SNa^2O^4,\ SNaHO^4;$$
$$SAg^2O^4,\ SAgHO^4;\ SH^2O^4,$$

e gli azotati degli stessi elementi corrispondono alle formole

$$AzKO^3,\ AzNaO^3,\ AzAgO^2 \text{ e } AzHO^3.$$

Come si vede, in tutte queste combinazioni, i *metalli* di cui si tratta surrogano l'ossigeno atomo per atomo; essi possiedono la medesima potenza di combinazione che ha questo gas; vengono qualificati monoatomici. Questi *metalli*, che si aggruppano così presso gli uni agli altri, costituiscono una prima famiglia, la famiglia dei *metalli monoatomici*. Questa famiglia racchiude: il potassio, il sodio, il litio, il cerio, il rubidio, e l'argento. Si potrebbe aggiungervi il tallio, che è monovalente nel più gran numero dei suoi composti, e malgrado la sua triatomicità assoluta, col medesimo titolo che si unisce il jodio al cloro ed al bromo, sebbene sia triatomico al punto di vista assoluto. Ma siccome le combinazioni al massimo del tallio sono molto più numerose e più facili a produrre di quelle del jodio, preferiamo collocarlo nei *metalli* triatomici. Ciò non ostante rimane positivamente stabilito che il tallio sta alla famiglia dei *metalli* monoatomici come il jodio sta alla famiglia dei metalloidi della stessa atomicità.

A lato di questo primo gruppo di *metalli* che manifestano una capacità di saturazione eguale a 1 se ne trovano altri che manifestano una potenza di saturazione doppia. Un atomo di questi *metalli* è capace di surrogare due atomi d'idrogeno, e può combinarsi, per conseguenza, sia con due atomi di

bromo, di cloro e di jodio; sia con un atomo d'ossigeno o di solfo. Nei loro ossidi le due atomicità che risiedono in un atomo di *metallo* sono soddisfatte dalle due atomicità che risiedono in un atomo d'ossigeno. Questi *metalli* sono qualificati diatomici; essi formano una famiglia naturale che racchiude il calcio, il bario, lo stronzio, il magnesio, il cerio, il lantanio, il didimio, l'erbio, l'ittrio, il terbio, il torio, lo zinco, il cadmio, il rame ed il mercurio.

A lato di questi *metalli* vengono pure i gruppi dei *metalli* tetratomici, che funzionano in tutta una serie di combinazioni come divalenti, senza essere saturati. Questi *metalli* sono il ferro, il manganese, il cobalto, il nichel, il piombo, il platino ed il palladio. Ma siccome formano pur essi dei composti al massimo molto importanti, che ci obbligano a considerarli come tetratomici, li collochiamo in un gruppo a parte.

Dopo i *metalli* diatomici, vengono i *metalli* triatomici, che possono, al massimo, surrogare tre atomi di idrogeno, vale a dire combinarsi a Cl^3, Br^3 o I^3. Questi *metalli*, in virtù del principio, che ciò che può il più può anche il meno, non si combinano talvolta che ad un solo atomo di cloro, bromo e jodio, e formano allora dei composti al minimo non saturati, pei quali si riavvicinano ai *metalli* monoatomici. In questa classe si erano collocati l'oro, il tallio ed il vanadio. Ma un lavoro ragguardevole, pubblicato nel 1868 da Roscoe (*Journal of the chemical society*, XXI, pag. 322), provò che il corpo che era stato considerato fino allora come vanadio era un ossido di quel *metallo*, e che i composti vanadici avevano una costituzione in tutto simile a quella dei composti d'uranio, d'antimonio, ecc. Questo sedicente *metallo* diviene dunque un metalloide e va a collocarsi a fianco dell'azoto, del fosforo, dell'arsenico, dell'antimonio, del bismuto e dell' uranio, nella classe dei metalloidi pentatomici.

Dopo i *metalli* triatomici vengono i *metalli* tetratomici, fra i quali si schierano: l'alluminio, il glucinio, il manganese, il ferro, il cromo, il cobalto, il nichel, il piombo, il platino, ed il palladio. Fra questi *metalli* ve ne sono tre: il piombo, il platino ed il palladio, che si trovano abbastanza facilmente uniti a quattro radicali monoatomici. Fra essi, il piombo ha maggior tendenza a funzionare come bivalente, mentre il platino ed il palladio offrono invece una tendenza a funzionare colla loro atomicità massima, come nei cloruri $PtCl^2$ e $PdCl^4$. Per l'alluminio, il ferro, ecc., la tendenza a formare dei composti saturi è estremamente circoscritta. Tutti, l' alluminio eccettuato, hanno una grande tendenza a formare dei composti detti al minimo, nei quali funzionano come bivalenti e pei quali si avvicinano ai *metalli* diatomici; ma tutti hanno pure la facoltà di formare dei corpi bisaturati, contenenti due atomi di *metallo* riuniti ad un gruppo esatomico, come ciò accade nel cloruro ferrico $(Fe^2)^{VI}Cl^6$. Infatti si capisce che due atomi di un *metallo* tetratomico possano unirsi scambiando due atomicità fra di loro e dieno un gruppo esatomico.

Fino ad oggi non si conosce nessun *metallo* pentatomico; a meno che non si voglia scindere la famiglia dell'azoto e trasportare l'antimonio, il bismuto, l'uranio, il vanadio fra i *metalli*, lasciando l'arsenico, il fosforo e l'azoto fra i metalloidi. È evidente, difatti, che il vanadio, l'uranio, il bismuto e l'antimonio rassomigliano a dei *metalli*, mentre l'azoto ed il fosforo sono metalloidi

ben caratterizzati. Ma è impossibile separare questi corpi gli uni dagli altri, e si violerebbero ancor più le analogie trasportando l'azoto fra i *metalli* che trasportando il vanadio fra i metalloidi. Nulla, meglio di questa famiglia di corpi semplici, dimostra quanto è assurdo il conservare la divisione degli elementi in *metalloidi* e *metalli*, invece di classificare gli elementi per famiglie, secondo la loro atomicità, considerando le parole *metalloidi* e *metalli* come esprimenti delle proprietà antagoniste, che possono appartenere al medesimo corpo, pure essendo incapaci di servire ad una classificazione.

Terminiamo dicendo che, in una sesta classe, racchiudente i *metalli* esatomici, si ponno collocare il molibdeno, il tungsteno, l'iridio, il rodio ed il rutenio. Ma aggiungiamo pure che questi *metalli* sono imperfettamente studiati e che forse noi erriamo facendone una classe a parte. Laonde è possibilissimo che il molibdeno ed il tungsteno si riavvicinino al vanadio. Debray ha già ammesso, per l'anidride tungstica, la formula del W^2O^6, che colloca questo corpo vicino al fosforo.

La classificazione che abbiamo data non è ancora perfetta. Essa non potrà esserlo che quando lo studio di ogni elemento sarà abbastanza completo perchè il posto non sia più dubbioso; ma fino da oggi essa rende grandi servigi, e presenta un carattere eminentemente razionale. Ecco ciò che ne dice il signor Naquet, nei suoi *Principii di chimica fondata sulle teorie moderne* (2.ª ediz. t. 1.°, pag. 249).

« Noi dicevamo nella prima edizione di questo lavoro:

« Questa classificazione è forse un po' ardita, parecchi *metalli* si sono collocati fra i tetratomici, mentre da essi non si sono mai ottenuti dei composti corrispondenti alla formula MX^4, ma solo i composti MX^6; parecchi altresì figurano in questa classe senza che si conoscano fin qui i loro composti di quest'ultimo ordine. Nella sesta classe abbiamo posto l'iridio ed il rutenio i cui esacloruri e bromuri non sono conosciuti.

« Ma se si ammette, come io fui il primo a farlo, che l'atomicità apparente di un corpo debba essere distinta dalla sua atomicità reale, perchè questa potrebbe essere impedita dal manifestarsi in seguito alla debolezza delle affinità; se si ammette, di più, che quando due corpi sembrano avere un'atomicità differente, si può tuttavia considerarli come aventi un'atomicità eguale se essi presentano delle grandi analogie nelle loro proprietà, non si esiterà più ad accettare la classificazione che precede.

« L'azoto combinandosi coll'idrogeno, col cloro ed altri metalloidi monoatomici, forma totalmente dei composti corrispondenti alla formula AzX^3, mentre il fosforo forma col cloro il composto PCl^5.

« Supponiamo che non si conoscesse nessun acido capace di combinarsi all'ammoniaca completando il gruppo AzX^5, l'azoto verrebbe detto triatomico ed il fosforo pentatomico.

« Partendo, d'altronde, dalla pentatomicità constatata del fosforo, si potrebbe, per analogia, considerare l'azoto come pentatomico, e, difatti, si sarebbe nel vero, poichè sappiamo, dai sali ammoniacali, che tale è l'atomicità di questo corpo.

« Io suppongo che, per un gran numero di corpi, noi siamo nella posizione in cui saremmo di fronte all'azoto, se i sali ammoniacali fossero sconosciuti, e stabilisco la atomicità di questi corpi basandomi sulle relazioni che essi presentano con altri corpi la cui atomicità non è dubbiosa.

« Io mi baso pure sopra questo fatto, che due atomi di un'atomicità qualsiasi,

combinandosi fra di loro, perdono due unità della loro forza attrattiva, per affermare che un corpo che dà dei composti dell'ordine M^2X^6 è tetratomico. È, difatti, necessario che M sia almeno tetratomico perchè il gruppo M^2 possa possedere un'atomicità eguale a 6.

Fig. 120. — Si avvelenò in piena assemblea.

« So che il mio ragionamento riposa sopra ipotesi; ma quando non se ne fanno nella scienza? La teoria atomica stessa è forse altra cosa che una ipotesi?

« La mia ipotesi rende conto esatto di tutti i fatti, e permette alla fine di uscire dall'antica traccia rigettando la vecchia classificazione dei *metalli* e adottandone una nuova. Questo solo è un titolo che deve farla prendere in considerazione. »

Dopo questa prima edizione, l'esperienza è venuta a giustificare l'ipotesi del Naquet. Nickles essendo riuscito a dare della stabilità ai cloruri metallici che ne hanno la minima, combinandoli cogli eteri, ha dimostrato l'esistenza del cloruro di manganese $Mn^{2iv}Cl^4$. La tetratomicità del manganese oggi dunque è certa, e l'analogia non permette più di dubitare che i *metalli* del medesimo gruppo non sieno almeno tetratomici come esso.

Sebbene la classificazione di Thenard non sia soddisfacente dal punto di vista teorico, essa ha almeno il merito di raggruppare i corpi secondo le loro proprietà più importanti, per le applicazioni pratiche giornaliere. Laonde, fatte le debite riserve, noi studieremo i metalli seguendone i dettati.

Prima di cominciare la storia dei metalli in particolare, importa di conoscere la loro costituzione, le loro proprietà caratteristiche, i processi mediante i quali si può ottenerli, le leggi che reggono la loro composizione, e le reazioni che essi possono esercitare gli uni sugli altri.

Leghe. — Solamente alcuni metalli possono essere impiegati direttamente nell'industria, grazie alla loro resistenza all'ossidazione ed al calore, alla loro durezza, alla loro malleabilità ed anche alla loro abbondanza; sono: il ferro, lo zinco, lo stagno, il rame, il piombo, l'alluminio, il mercurio, il platino ed il nichel, ai quali bisogna aggiungere l'antimonio ed il bismuto, che servono solo a produrre alcune leghe. Questi metalli sono lungi dal poter bastare ai bisogni: gli uni sono di un prezzo troppo elevato; gli altri sono, per certi usi, troppo duri o troppo molli, troppo fusibili o troppo poco malleabili. Ma, per mezzo dell'associazione di due metalli insieme, della loro *lega*, si è giunti a creare in certo modo dei metalli nuovi, che presentano delle proprietà talvolta affatto differenti di quelle di ciascuno di essi in particolare, od apportanti al *metallo* delle felici modificazioni. Così l'oro e l'argento puri, impiegati per le monete non avrebbero resistenza allo sfregamento; le monete si consumerebbero presto e perderebbero le loro impronte; mentre in lega con un decimo di rame divengono dure. Il rame ed il ferro sono troppo poco fusibili per prendere nettamente l'impronta delle forme che servono a fare i caratteri di stamperia: lo zinco, l'antimonio ed il bismuto sono troppo facili a spezzarsi; il piombo sarebbe troppo molle e si schiaccerebbe sotto ai torchi, ma unendo quest'ultimo in lega coll'antimonio, si ottiene un metallo abbastanza tenace per resistere ai torchi, abbastanza fusibile per essere colato senza difficoltà nelle forme.

Si potrebbe credere che le leghe siano semplici *misture;* non è vero, sono vere *combinazioni* in proporzioni definite. Difatti, si fondano in parti uguali del piombo e dello stagno, e si coli la massa liquida in una *pretella* (1), le estremità della verga si coagulano per le prime, mentre il centro si mantiene liquido ancora per qualche tempo. Esaminando le diverse parti della verga, si nota che le estremità hanno un aspetto cristallino più pronunciato che il centro, e che la loro composizione è rappresentata da un equivalente di ciascun metallo: 103 di piombo per 59 di stagno. A misura che si va avvicinandosi al centro, la tessitura cristallina diviene sempre più confusa, e la proporzione dello stagno aumenta. È chiaro che questo composto SnPb, che

(1) Forma di pietra in cui si gettano metalli fusi per far piattelli e simili.

è poco fusibile, si è separato pel primo dalla massa formata di stagno e conle parti estreme della verga stanno alle parti centrali come i cristalli che si vente. Finalmente, spesso si verifica uno sviluppo di calore quando i metalli si uniscono per formare una lega; si hanno dunque tutti i caratteri distintivi di una combinazione; produzioni di calore, composizione in proporzioni definite e proprietà differenti da quelle che appartengono ai principii costituenti.

Per ottenere una lega molto omogenea, dice Malagutti, bisogna dunque rimestare con cura il bagno metallico ed elevare la temperatura, affinchè i composti definiti sieno sciolti in totalità nel metallo in fusione: bisogna da ultimo provocare una pronta solidificazione. Una solidificazione lenta produrrebbe una lega non omogenea, perchè le combinazioni metalliche disciolte si separano dal dissolvente e si cristallizzano. Da ciò, l'estrema difficoltà di ottenere l'omogeneità, quando si opera sopra grandi masse, e la lega è colata in forme non metalliche, e per conseguenza cattive conduttrici del calorico. Si trova un notevole esempio di questo fatto, nel bronzo di cannoni. Se si analizzano diverse parti di un cannone formato con una lega di 100 parti di rame e di 11 di stagno, si trovano per la proporzione di quest'ultimo metallo delle differenze che possono andare dal semplice al doppio. Per scemare, se non per prevenire questo inconveniente che diminuisce la tenacità, la durezza della lega, i fonditori sottomettono la materia liquida ad una forte pressione; in cotal guisa, creano, per quanto è possibile, un ostacolo alla formazione dei cristalli. A quest'uopo, essi colano, alla parte superiore dei pezzi, una massa considerevole di lega che chiamano *masselotta*. La porzione che è nella forma, compressa in tal modo, sembra conservar meglio la sua omogeneità. In alcuni casi, questo effetto è prodotto con maggior certezza da una scossa comunicata alla massa fluida, nel momento in cui sta per coagularsi. Questa specie di divisione che ha luogo nella massa delle leghe fa pensare che nel preparare questi composti non sia indifferente aggiungere i metalli in un ordine qualsiasi. Nel conflitto di affinità messe in giuoco dal contatto di parecchi metalli in fusione, bisogna vedere l'azione naturale dei metalli elementari e quella delle combinazioni metalliche. L'azione chimica dei metalli deve essere di una natura così complessa come quella degli altri agenti chimici. Se, per esempio, si fa una lega di 90 parti di stagno e 10 parti di rame, e poi vi si aggiungono 10 parti d'antimonio, non si ottiene il medesimo risultato che si ha incominciando col formare prima la lega dell'antimonio collo stagno. La composizione delle due leghe è precisamente la medesima; ma le proprietà sono differenti. L'associazione in un ordine destò certe affinità, l'associazione in un ordine differente ne svegliò altre, ed il prodotto non è punto lo stesso.

La densità delle leghe ordinariamente non è la media della densità dei metalli che le compongono; le une hanno una densità superiore a quella dei singoli componenti, ed allora il volume è minore; tali sono le leghe di rame e zinco, rame e stagno, piombo e bismuto, piombo ed antimonio; le altre hanno una densità più debole e, per conseguenza, un volume maggiore,

e di questo genere sono le leghe d'oro e argento, oro e rame, argento e rame, stagno e piombo, stagno ed antimonio. La conducibilità pel calore e l'elettricità delle leghe è in generale inferiore a quella dei metalli che le compongono. Alcune fra esse, sopratutto gli amalgami di stagno e di zinco, sviluppano facilmente l'elettricità collo sfregamento e sono impiegate per strofinare i cuscinetti delle macchine elettriche. Alcune leghe sono estremamente sonore; fra queste lo sono sopratutto quelle di rame e di zinco, e più ancora quelle di rame e di stagno; sotto questo rapporto, la loro potenza è superiore a quella del rame stesso, il più sonoro di tutti i metalli.

La fusibilità delle leghe è quasi sempre maggiore della media e talvolta molto superiore a quella dei metalli più fusibili che la compongono. Le leghe di due metalli, fatte in proporzioni differenti, si fondono pure naturalmente a temperature diverse. Quando si fondono insieme due metalli, essi si sciolgono l'uno nell'altro in proporzioni indefinite; ma quando si lascia raffreddare, una parte della lega si solidifica quando il raffreddamento è giunto ad un certo grado; l'altra resta liquida ancora per un certo tempo piuttosto lungo; se si separa la porzione rimasta liquida, quando la si decanta, essa non si solidifica che molto tempo dopo, e si vede che le due leghe, l'una poco e l'altra comparativamente assai fusibile, sono, a proporzioni definite, spesso ambedue, ma sempre almeno quella che si solidifica per l'ultima, ad una temperatura costante; questo fenomeno costituisce la *liquazione;* si produce al momento della fusione dei cannoni di bronzo, e per tale ragione, fa mestieri dare alla forma un'altezza molto più grande di quella del cannone; la *masselotta* deve essere asportata e serve in una nuova fusione.

Si osserva pure una *liquazione* quando si scalda ad una temperatura di molto inferiore al suo punto di fusione una lega solida, in apparenza omogenea, ottenuta sottomettendo ad un repentino raffreddamento un miscuglio liquido di metalli fusi in proporzione qualunque. Appena la temperatura è abbastanza elevata perchè il composto più fusibile possa fondersi e colare, si vede separarsi dal solido una prima lega definita; se si continua a scaldare lentamente, si ottengono delle nuove leghe definite che si separano successivamente dalla massa, ed alla fine non resta che una specie di spugna formata dal corpo meno fusibile. Gli è quanto si produsse in modo inatteso quando si vollero impiegare le *piastre di sicurezza,* per le valvole delle caldaje a vapore. Basandosi sul fatto che due metalli, uniti in proporzioni differenti, danno delle leghe inegualmente fusibili, si era sperato di poter comporre delle leghe suscettibili di fondersi a quella data temperatura fissa che si vorrebbe. Delle rotelle di queste leghe, poste sotto la caldaja di una macchina a vapore, dovevano fondersi appunto nel momento in cui il vapore, troppo fortemente riscaldato, acquistava una forza elastica pericolosa; la loro fusione avrebbe avvertito che si era oltrepassata una temperatura determinata. Ma ben presto si riconobbe che prima di giungere a quella temperatura, la lega si era suddivisa in parecchie altre, di cui le più fusibili liquefacendosi, determinavano delle fughe, e di cui le meno fusibili resistevano ad una temperatura superiore a quella che si era stabilito di non sorpassare.

Il fenomeno della *liquazione* è usufruito, in metallurgia, per estrarre l'argento che si trova in piccole quantità nel piombo e nel rame.

Nella natura, non s'incontra che un piccolo numero di leghe; sono: quella di mercurio ed argento, che è spesso cristallizzata e che i mineralogisti chiamano *mercurio argentale;* quelle d'oro e argento, d'iridio ed osmio, di platino e rodio, di palladio, di rutenio e qualche volta finalmente di rame e argento. Le leghe si ottengono sempre colla fusione dei metalli che si vogliono unire. Quando si agisce sopra quantità poco considerevoli, l'operazione si fa nei crogiuoli; quando i metalli sono liquefatti, si rimestano con una bacchetta di ferro al momento di colarli, o, se il crogiuolo è di grandi dimensioni, come quelli che servono per l'argento che si deve convertire in moneta, con grandi cucchiai di ferro che devono servire a colarli. Il rimestamento viene operato al momento della colatura, che viene operata in pretelle la cui forma è assai variabile, oppure in forme di sabbia. Per la preparazione delle leghe che servono di saldatura ai giojellieri, non si sta paghi a questa prima colatura, ma si fonde nuovamente la lega, per averla più omogenea. Quando si fondono le leghe in grande quantità, come è necessario per fabbricare cannoni, campane, statue, ecc., la fusione viene effettuata in forni a riverbero speciali.

Il rame è uno dei metalli che entra più di qualunque altro nelle leghe; i composti che esso forma sono costantemente utilizzati. In combinazione coi metalli preziosi, imparte loro della durezza, e, per conseguenza, permette loro di conservare tutta la finezza delle impronte; non altera il loro colore ed il loro splendore. Coll'alluminio, dà un bronzo durissimo e molto malleabile, di un bel giallo d'oro, che per la sua durezza viene impiegato pei cuscinetti delle macchine, e che pel suo bel colore può essere utilizzato nell'oreficeria. Collo stagno forma il bronzo, le cui proprietà variano secondo le proporzioni in cui l'uno e l'altro di questi corpi entrano nella lega. Ecco la composizione della maggior parte delle leghe usuali:

Moneta d'oro	Oro	900
	Rame	100
Vasellame e medaglie	Oro	916
	Rame	84
Giojelleria	Oro	750
	Rame	250
Pezzi da 5 fr. (in argento)	Argento	900
	Rame	100
Pezzi da 2 fr., 1 fr., 50 c., 20 cent.	Argento	835
	Rame	165
Vasellame e medaglie	Argento	950
	Rame	50
Giojelleria d'argento	Argento	800
	Rame	200
Bronzo delle monete e delle medaglie	Rame	95
	Stagno	4
	Zinco	1
Bronzo d'alluminio	Alluminio	10
	Rame	90
Bronzo da cannoni	Rame	90.1
	Stagno	9.9
Bronzo da cennamelle	Rame	80
	Stagno	20
Bronzo degli specchi da telescopii	Rame	67
	Stagno	33
Maillechort detto argentana o packfong	Rame	50
	Zinco	25
	Nichel	25
Metallo inglese	Stagno	100
	Antimonio	8
	Bismuto	1
	Rame	4
Caratteri da stampa	Piombo	80
	Antimonio	20
Misure di stagno	Piombo	10
	Stagno	90

Ossidi metallici. — Gli *ossidi metallici*, naturali od artificiali, si presentano con caratteri fisici svariati; tutti sono solidi; i loro colori sono differenti, ma

i primi sono quasi sempre incolori, gli altri sono neri, gialli, rossi, verdi, ecc., e comunicano i loro colori ai *sali* che formano. Essi generalmente sono fissi, spesso infusibili, tutti insolubili, eccettuati quelli dei metalli della prima sezione e taluni degli *ossidi acidi;* sono cattivi conduttori del calore e della elettricità. Molti fra essi sono impiegati nelle arti.

Si dividono in cinque classi a norma delle loro proprietà chimiche:

1.° Gli *ossidi basici* sono quelli che possono fornire dei *sali* unendosi agli *acidi;* quelli fra essi che sono solubili reagiscono sul siroppo di viole che rendono verde; si indicano particolarmente col nome di *ossidi alcalini* od *alcali*. Sono, in generale, protossidi, e indicando con M un equivalente del metallo considerato, la loro formola è generalmente MO: la potassa, la soda, la calce, la magnesia, il protossido di ferro, il protossido d'argento, il protossido di piombo, sono ossidi basici.

2.° Gli *ossidi acidi* non si combinano che di rado e difficilmente cogli altri acidi; si combinano invece colle basi, ed alcuni di essi formano dei sali perfettamente caratterizzati dalla cristallizzazione e dalla neutralità. Accade degli ossidi acidi come degli ossidi basici: gli uni sono energici, gli altri molto deboli; un numero abbastanza grande di questi acidi possiedono poca stabilità e sono, per conseguenza, impiegati come ossidanti. Essi racchiudono almeno due equivalenti d'ossigeno, e frequentemente più di due.

3.° Gli *ossidi indifferenti* sono gli ossidi che fanno l'ufficio di basi cogli acidi energici e l'ufficio di acido colle basi potenti. L'*ossido di alluminio* od *allumina,* può essere presentato come esempio. Esso si scioglie nell'acido solforico e forma un sale, il *solfato d'allumina,* nel quale l'allumina fa per l'appunto l'ufficio di base; ma sciolto nella potassa produce l'*alluminato di potassa,* composto salino di cui l'*allumina* costituisce l'acido. Se si considera l'*idrogeno* come un metallo, l'*acqua* sarà un *ossido indifferente;* perchè, ora base, ora acido, essa si combina indifferentemente cogli acidi *(solfato d'acqua* o *acido solforico monoidrato*) o colle basi *(idrato di potassa).*

4.° Gli *ossidi salini* sono ossidi complessi di uno stesso metallo, risultanti dalla combinazione di due dei suoi ossidi, nella quale l'ossido meno ossigenato fa la parte di base, mentre l'ossido superiore fa la parte di acido, e costituiscono quindi dei veri sali. Così l'*ossido di piombo,* Pb^3O^4, è un *ossido salino,* composto di $PbO + PbO^2$, che si possono facilmente separare l'uno dall'altro.

5.° Gli *ossidi singolari* non si uniscono nè agli acidi, nè alle basi. Messi in presenza di un acido, essi perdono una porzione del loro ossigeno, diventano quindi basi, e allora si combinano coll'acido. Il *biossido di bario,* per esempio, trattato coll'acido solforico, lascia sprigionarsi la metà del suo ossigeno, è ricondotto allo stato di protossido di barite e forma allora coll'acido un composto salino, il *solfato di barite.* Il *biossido di manganese* è nello stesso caso. Questi ossidi possono dunque essere considerati come basi, con aggiunta di ossigeno, che essi abbandonano sotto l'influenza degli acidi; e, in alcuni casi, come acidi, meno l'ossigeno che essi assorbono sotto l'influenza delle basi. Essi sono troppo ricchi d'ossigeno per fare funzione di basi; troppo poveri d'ossigeno per fare funzione di acido. Ma in presenza di un acido o di una base, perdono l'ossigeno sovrabbondante o prendono l'ossigeno che loro manca per divenire base od acido.

In natura si trovano tutti i metalli delle cinque prime sezioni allo stato di ossidi, mai quelli della sesta; i loro ossidi sono ora liberi, ora combinati, eccetto quelli dei metalli della prima che sono sempre allo stato di combinazioni, perchè sono basi troppo energiche per rimanere isolate. Essi vengono tutti decomposti dall'azione della pila; il metallo si reca al polo negativo e l'ossigeno al polo positivo. Il calore decompone completamente gli ossidi dei metalli della sesta sezione; gli altri non vengono decomposti che parzialmente; per conseguenza, il calore non agisce sugli ossidi superiori se non per condurli ad un grado d'ossidazione meno elevato.

L'*idrogeno* riduce un gran numero di ossidi portati al calore rosso producendo dell'acqua; ma ve n'è un certo numero che esso non può ridurre se non parzialmente, vale a dire condurre ad uno stato d'ossidazione minimo. L'idrogeno non esercita azione veruna sugli ossidi delle due prime sezioni. Il *carbonio* riduce un numero maggiore di ossidi che non l'idrogeno; esso o li decompone completamente, o non li decompone affatto, a meno che non si elevi abbastanza la temperatura, solo caso in cui esso non possa produrre che reazioni parziali. Gli altri metalloidi esercitano pure la loro azione più o meno completamente sugli ossidi, producendo nuove combinazioni: cloruri, solfuri, ecc. Ne parleremo più innanzi.

I principali metodi per ottenere degli ossidi sono: 1.° ossidare il metallo nell'ossigeno o nell'aria; 2.° decomporre un carbonato col calore; 3.° decomporre un azotato col calore; 4.° decomporre certi solfati, il solfato di zinco, per esempio, col calore; 5.° ossidare il metallo coll'acido azotico; 6.° decomporre un sale solubile nell'acqua con una base solubile.

Combinazioni dei metalli coi metalloidi. — La composizione dei *nitruri* o *azoturi* non potè sino ad ora essere determinata in modo abbastanza esatto perchè si possano stabilire delle formole generali. Essi vengono tutti scomposti dal calore, quand'esso è un po' elevato, e questa decomposizione si opera talvolta con produzione di luce ed anche con detonazione; perciò bisogna prendere alcune precauzioni per ottenerli.

Le combinazioni dei metalli col *cloro,* col *bromo* e col *jodio* si comportano esattamente come i *sali;* è perciò che i radicali di questa famiglia furono indicati da Berzelius sotto il nome di *alogeni,* e le loro combinazioni sotto quello di *sali aloidi.* Si deve dunque collocarli di preferenza coi sali, poichè al contatto dell'acqua si possono considerare come composti di un acido idrico e di un ossido metallico, e infine perchè, in tutte le loro reazioni, si comportano come i sali propriamente detti, fra i quali essi costituiscono dei generi di cui studieremo dapprima, e fra poco, le proprietà generali.

I metalli hanno una grande affinità col *solfo* e le loro combinazioni hanno una grande analogia cogli ossidi, tanto per la loro costituzione, che per le loro attitudini *acide, basiche, indifferenti* o *saline.* Quasi tutti i metalli esistono in natura allo stato di *solfuri;* citiamo, per esempio, il solfuro di mercurio o *cinabro,* il solfuro di piombo o *galena,* il solfuro di zinco o *blenda,* il solfuro di ferro o *pirite,* il solfuro doppio di ferro e di rame o *calcopirite,* e finalmente i solfuri doppii di arsenico, d'antimonio e d'argento. Tutti questi composti, salvo la pirite, costituiscono dei *minerali,* da cui si estraggono i metalli.

I mezzi più in uso per ottenere dei solfuri metallici sono i seguenti:

1.° Si scalda il metallo in presenza del solfo o del suo vapore;

2.° Si scalda l'ossido metallico mescolato a solfo: si produce un *solfuro* ed un *solfato*, o un *solfuro* e dell'*acido solforoso*, secondo la sezione alla quale il metallo appartiene;

3.° Un *solfato* è un solfuro più dell'ossigeno. Se dunque si toglie a un solfato il suo ossigeno mediante un corpo riduttore, come sarebbe il carbone, il residuo sarà un solfuro. È così che riscaldando in un crogiuolo un miscuglio di solfato di potassa e di carbone in polvere, si ottiene solfuro di potassio, che si separa dal carbone in eccesso sciogliendolo nell'acqua:

$$KO,SO^3 + 2C = KS + 2CO^2.$$

4.° Si fa passare una corrente di acido solfidrico in una soluzione salina. A cagion d'esempio, l'acido solfidrico, passando in una soluzione di solfato di rame, mette in libertà l'acido solforico e forma col metallo un composto nero insolubile, che è solfuro di rame:

$$CuO,SO^3 + HS = HO,SO^3 + CuS.$$

5.° Si decompone una soluzione salina con un solfuro solubile, quale il *solfuro di potassio*. Versando, per esempio, una soluzione di questo solfuro in una soluzione d'azotato di piombo, il liquido diventa subito nero e lascia depositare il solfuro di piombo:

$$PbO,AzO^5 + KS = KO,AzO^5 + PbS.$$

Tutti i *solfuri* sono solidi, insolubili, eccettuati quelli dei metalli della prima sezione; sono inodori, quando non sono umidi; quelli che sono insolubili non hanno sapore sensibile; in generale il loro colore è molto variabile; alcuni hanno uno splendore metallico vivissimo. Il calore si comporta coi solfuri come cogli ossidi, vale a dire che non ha azione alcuna sopra i solfuri dei metalli delle cinque prime sezioni, e, di più, sopra quelli di mercurio e d'argento, a meno che non sia per far passare i solfati polisolforati a un grado meno alto di solforazione: quelli d'oro, di platino, e dei metalli che solitamente accompagnano quest'ultimo, sono i soli ridotti allo stato metallico; ma per altro è difficile di scacciare le ultime tracce di solfo. L'ossigeno e l'aria agiscono fortemente sui solfuri a caldo: la reazione dà dei risultati variabili, secondo la sezione alla quale appartiene il metallo, e secondo la temperatura più o meno elevata alla quale si opera. Le differenti reazioni ottenute sono utilizzate per la preparazione di alcuni solfati e pei trattamenti metallurgici di molti minerali metallici, sotto il nome di *arrostitura*.

L'*idrogeno* riduce alcuni solfuri al calore rosso; si forma dell'acido solfidrico che si sprigiona, ed il metallo resta puro.

Il *carbonio* agisce come l'idrogeno nella maggior parte dei casi.

Il *cloro* decompone tutti i solfuri combinandosi col metallo e col solfo; col *bromo* agisce quasi colla stessa energia; il *jodio* un po' meno facilmente.

L'*acqua* decompone i solfuri dei metalli della prima e della seconda sezione, trasformandoli in solfati; l'idrogeno si sprigiona solo con quelli dei metalli della terza e della quarta sezione; l'idrogeno si combina col solfo producendo del gas solfidrico che si svolge ed un ossido metallico.

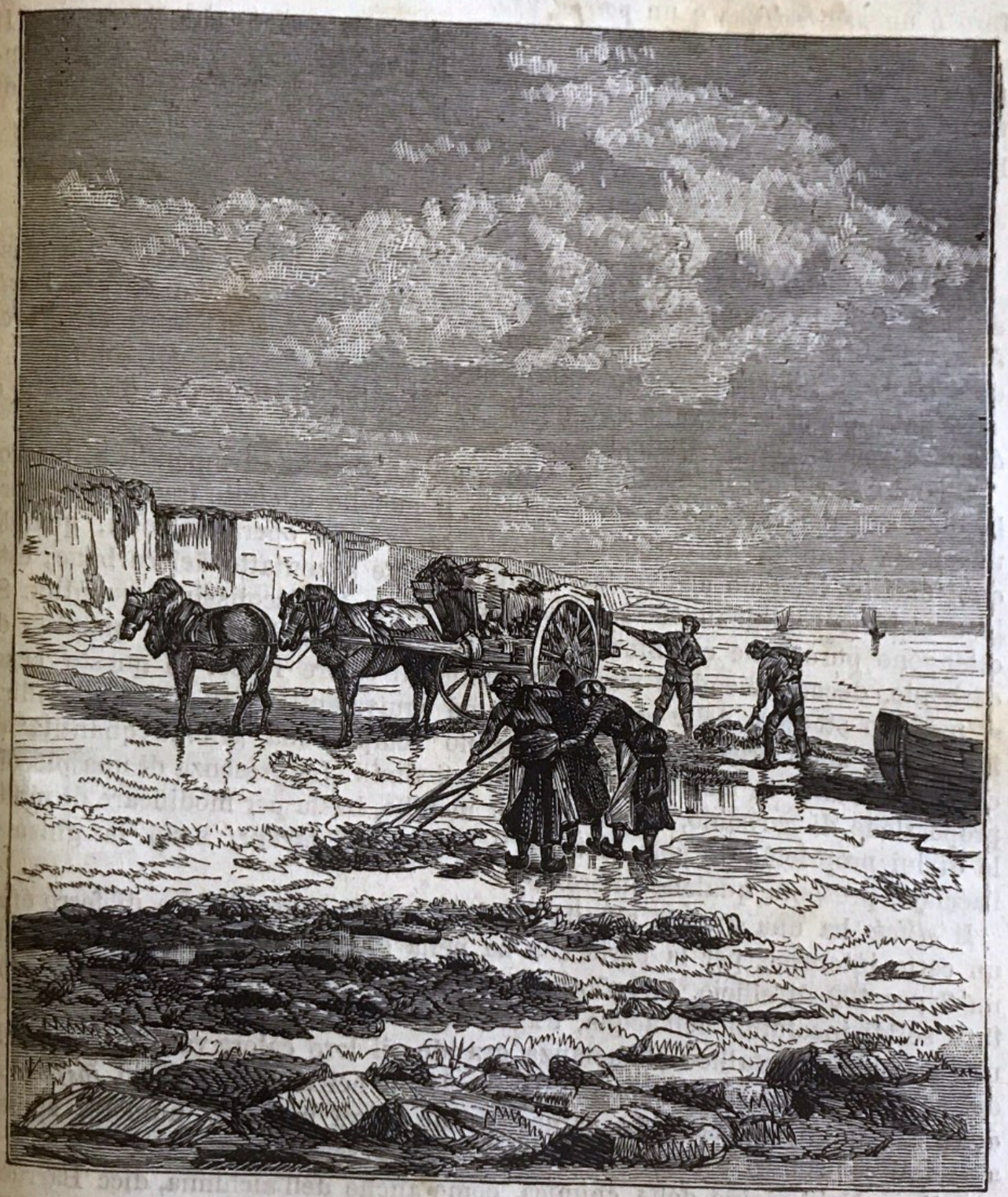


Fig. 121. — Raccolta dei fuchi per l'estrazione del cloruro di potassio.

Coi solfuri dei metalli della quinta sezione, non c'è che una parte di solfo che sia eliminata, mentre una parte del metallo si ossida; resta una combinazione di ossido, ed il solfuro che si chiama *ossisolfuro*.

Coi solfuri della sesta sezione, il solfo è intieramente eliminato, ed il metallo resta puro.

Quando sui solfuri si fanno agire simultaneamente l'aria e l'acqua, la loro decomposizione si opera più rapidamente; i solfuri dei metalli della prima sezione, sopratutto quando sono in dissoluzione, e che sono esposti all'aria, vengono trasformati in *solfiti*, *iposolfiti*, *iposolfiti solforati*, secondo che il solfuro è un *protosolfuro* o un *polisolfuro*.

I metalli reagiscono sui solfuri dei metalli delle sezioni che li seguono. Il processo mediante il quale si estrae una buona parte del piombo pel commercio è fondato sull'azione riduttrice esercitata dal ferro sul solfuro di piombo naturale o galena.

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

L'analogia completa che esiste fra il *selenio* ed il *solfo* indica che la massima parte delle proprietà dei *seleniuri*, sono quelle stesse dei *solfuri*. I *tellururi* sono appena conosciuti; ma la loro analogia coi seleniuri fa prevedere che essi non possono presentare che leggiere differenze coi solfuri.

In natura non si trovano che quelli di piombo, di bismuto, d'argento e d'oro, e spesso combinati insieme.

Quando si riduce un ossido metallico ad un'altissima temperatura, mescolandolo con del carbone in un crogiuolo, il metallo ottenuto trattiene sempre una certa quantità di carbonio; questo *carburo* si opera talvolta, quando quei metalli vengono arroventati semplicemente a contatto del carbone; essi lo assorbono combinandosi con esso, ma sempre in piccolissima quantità. Si ottengono pure delle combinazioni che contengono delle grandi quantità di carbonio, decomponendo i cianuri metallici al calore rosso. In questo caso, si possono ottenere delle combinazioni ad equivalenti eguali. I sali metallici, formati da acidi organici, che contengono sempre una grande quantità di carbonio, dànno in alcuni casi dei risultati simili. La presenza di una piccola proporzione di carbonio, combinata col metallo, basta per modificare di molto le di lui proprietà. Un solo metallo, il ferro, i cui *carburi* sono la ghisa e l'acciajo, presenta qualche interesse.

Il *silicio* ha una grande affinità pel ferro, ma il solo *siliciuro* di ferro offre un certo interesse, per la parte che ha nella ghisa, la quale spesso contiene un 3 per 100 di silicio. I *fosfuri* non si trovano mai in natura; essi sono tutti solidi, insolubili nell'acqua, fragili, fusibili; la maggior parte presentano uno splendore metallico abbastanza grande; il loro calore varia come quello dei solfuri. Gli *arseniuri* sono tutti insolubili nell'acqua, come i *fosfuri* ai quali rassomigliano assai. In natura se ne trova un certo numero, spesso associati coi solfuri e costituenti allora degli *arseniosolfuri*.

Sali. — Nell'origine della chimica, come anche dell'alchimia, dice Barruel, si indicavano col nome di *sali* tutte le sostanze che, più o meno solubili, avevano un sapore sensibile, potevano cristallizzare e dare così dei corpi solidi e trasparenti. Dopo Lavoisier, si diede esclusivamente il nome di *sali* a tutti i corpi risultanti dalla combinazione dei due composti binarii, l'uno elettro-negativo, l'*acido*, l'altro elettro-positivo, per rapporto al primo, la *base*, qualunque fosse d'altronde la composizione di questi due corpi acido e base: da ciò gli *ossisali*, di cui gli acidi e le basi sono combinazioni ossigenate, i

solfosali, i *clorosali*, ecc., di cui gli acidi e le basi sono combinazioni solforate, clorurate, ecc. Un *sale* non è dunque solamente qualsiasi combinazione contenente un acido ed una base, ma eziandio ogni combinazione la quale, mediante la sua unione coll'acqua, può produrre un acido ed una base nel medesimo tempo.

Per ottenere un sale, basta quindi far agire una *base* sopra un *acido* (1). Ma se, per esempio, si versa con precauzione una soluzione di potassa caustica nell'acido solforico diluito, viene un momento in cui l'acidità dell'acido è neutralizzata dall'alcalinità della potassa. L'acido faceva diventar rossa la carta di tornasole, la base la riconduceva al turchino; il liquido non ha più azione alcuna sul tornasole.

Si chiama *solfato neutro* di potassa quel sale, nel quale l'*acido* e la *base* si neutralizzano. Ma se, sopra questo medesimo acido, si fa agire un ossido meno energico, come l'ossido di rame o di zinco, avviene la cosa medesima?

Se l'ossido è in eccesso o almeno in quantità sufficiente, si ottiene ancora un *sale* nel quale l'acido è saturo d'ossido: si ottiene, a mo' d'esempio, il solfato di zinco, od il solfato di rame del commercio; ma il sale arrossa sempre la tintura turchina di tornasole. Se dunque non si considerasse che la reazione sul tornasole, non si avrebbero di solfati neutri che quelli nei quali entra una base energica. Tuttavia, il solfato di rame ed il solfato di zinco si conducono nelle reazioni chimiche come i sali di potassa. Essi hanno d'altronde la medesima composizione. Berzelius trovò che negli uni, come negli altri di questi sali, la quantità di ossigeno dell'acido è tripla della quantità di ossigeno della base, e, per conseguenza, si è convenuto di chiamare *solfati neutri* tutti quelli nei quali l'acido è così saturato dalla base.

Se non si può conoscere la neutralità dei sali, vale a dire lo stato di saturazione completa dell'acido per la base, mediante l'azione sulla tintura di tornasole, ciò accade perchè questa tintura è essa pure un sale formato dalla combinazione di un acido organico, l'*acido litmico*, colla calce. Questo acido è rosso; esso forma con basi energiche, come la potassa e la soda, dei sali turchini; per converso, con basi deboli, come l'ossido di zinco e l'ossido di rame, dà dei sali più o meno rossi.

Quando, per esempio, si fa reagire sul tornasole turchino il solfato neutro di potassa, il tornasole conserva il suo colore, poichè l'acido solforico e la potassa combinandosi insieme sviluppano maggior calore di quello che produrrebbero combinandosi l'uno colla calce, l'altra coll'acido litmico, e la reazione non esercita effetto alcuno sul tornasole. Ma se su questo si fa reagire il solfato di rame, l'acido solforico, sviluppando maggior calore combinandosi colla calce che coll'ossido di rame, s'impadronisce di questa base, e si forma del solfato di calce e del litmato rosso di rame. La comparsa di questo colore è dunque il risultato di una decomposizione analoga a tutte quelle che si possono ottenere mettendo in contatto due sali che differiscono pel loro acido e la loro base; l'azione della materia colorante cambia colla natura della base del sale, senza che perciò lo *stato di saturazione* dell'acido abbia variato.

---

(1) Troost, *Trattato di Chimica.*

Per mostrare tutta l'insufficienza dei caratteri che si vorrebbero trarre dall'azione sulle materie coloranti vegetali, basti notare che l'acido borico, il quale fa diventar rosso il tornasole come gli acidi, rende turchina la soluzione alcoolica di legno di campeggio, come fanno gli alcali.

Si può dunque definire la neutralità dei sali dalle considerazioni tratte dalla loro composizione e non dalla loro azione sulla tintura di tornasole. Si chiamano *solfati neutri* i solfati nei quali la quantità d'ossigeno dell'acido è *tripla* della quantità d'ossigeno della base.

Se invece dell'acido solforico, si cerca di saturare l'acido azotico con una base energica, come la potassa, la soda, la magnesia, o l'ossido d'argento, si hanno ancora dei sali perfettamente neutri alle carte reattive. Questi sali contengono cinque volte più di ossigeno nell'acido che nella base; questa composizione è anche quella degli azotati ottenuti *saturando* l'acido azotico coll'ossido di zinco o coll'ossido di rame, sebbene i sali così preparati rendano rossa la tintura di tornasole. Si è dunque condotti a chiamare *azotati neutri* tutti gli azotati nei quali la quantità d'ossigeno dell'acido è quintupla di quella della base.

Se la tintura di tornasole non basta per caratterizzare i sali neutri, essa ha potuto, almeno nel caso dei sali ad acidi energici, servire per riconoscere il tipo dei sali neutri; ma si è obbligati a rinunciare completamente al suo uso quando si tratta di sali ad acido debole, come l'acido solforoso o l'acido carbonico: perchè allora la combinazione dell'acido colla potassa o la soda ha sempre una reazione alcalina. In questo caso non è che coll'analisi di un gran numero di sali trovati in natura, od ottenuti artificialmente, che si può trovare la formola generale dei sali nei quali l'acido è *saturato* dalla base.

I carbonati naturali di calce, di magnesia, di ferro e di zinco contengono due volte più di ossigeno nel loro acido che nella loro base; d'altra parte, bisogna ammettere che l'acido vi si trovi saturato poichè questi ossidi non formano che un solo carbonato. Si è così condotti a definire come *carbonati neutri* quelli in cui la quantità d'ossigeno dell'acido è *doppia* di quella della base.

Per una ragione consimile si chiamano *solfiti neutri* quelli in cui la quantità di ossigeno dell'acido è *doppia* di quella della base.

Il quadro seguente dà il rapporto della quantità di ossigeno dell'acido colla quantità d'ossigeno della base nei principali sali neutri:

GENERE DEL SALE.	RAPPORTO.	FORMULA.
Solfati	3 a 1	MO,SO^3.
Solfiti	2 a 1	MO,SO^2.
Azotati	5 a 1	MO,AzO^5.
Clorati	5 a 1	MO,ClO^5.
Metafosfati	5 a 1	MO,PhO^5.
Pirofosfati	5 a 2	$2MO,Pho^5$.
Fosfati ordinarii	5 a 3	$3MO,PhO^5$.
Carbonati	2 a 1	MO,CO^2.
Silicati	2 a 1	MO,SiO^2.
Borati	3 a 1	MO,BoO^3.

La legge di composizione dei sali, detta *legge di Berzelius*, felicemente tradotta dalle formule simboliche nel quadro precedente, si esprime nel modo seguente:

In tutti i sali neutri esiste un rapporto costante e semplice fra il peso dell'ossigeno dell'acido e quello dell'ossigeno della base.

Dopo quanto abbiamo detto, si comprende che si devono chiamare *sali acidi* quelli nei quali il rapporto della quantità d'ossigeno dell'acido colla quantità d'ossigeno della base è superiore al rapporto stabilito nei *sali neutri* dello stesso genere. Quando invece si trova un rapporto inferiore a quello, si ha un *sale basico*.

Bisogna notare che spesso l'acqua fa l'ufficio di base, e che, per conseguenza, molti sali che consideriamo come acidi possono essere considerati come sali neutri, nei quali un equivalente di base metallica è sostituito da un equivalente di acqua basica; è ciò che accade col bisolfato di potassa: $KO,HO,2SO^3$ o meglio KO,HOS^2O^6.

In un gran numero di sali basici, l'acqua (ossido indifferente) sostiene invece l'ufficio di acido. Così il carbonato d'ossido di rame $2CuO,HO,CO^2$ può essere considerato come una combinazione del carbonato neutro d'ossido di rame coll'idrato di questa stessa base $\left\{\begin{matrix} CuO,CO^2 \\ CuO,HO. \end{matrix}\right\}$

L'elettricità dinamica decompone tutti i sali senza eccezione; l'azione della pila varia solo il modo di decomposizione, secondo l'intensità della corrente ed anche secondo il grado di concentrazione della soluzione salina sulla quale si opera.

Quando la corrente elettrica è debole, si decompone soltanto il sale, l'acido si porta al polo positivo, la base al polo negativo. Se si sostituisce alla corrente elettrica debole una corrente più energica, la decomposizione è più completa; non solo l'acido verrà separato dalla sua base, ma anche questi due corpi stessi saranno decomposti.

L'azione del calore sui sali dipende dalla natura dell'acido e da quella della base. Se uno di questi due corpi è decomponibile col calore, il sale sarà decomposto; se l'uno dei due è volatile accadrà lo stesso; ma i risultati sono diversi. Il calore può fondere un gran numero di sali senza decomporli, gli uni ad una temperatura poco elevata, gli altri al calore rosso; alcuni sono vetrificabili.

Molti sali sono, a gradi differenti, solubili nell'acqua; in generale lo sono più a caldo che a freddo.

Le differenze di solubilità son importanti da conoscersi, perchè la separazione delle loro miscele è spesso fondata sopra queste differenze. I sali, sciogliendosi, possono talvolta combinarvisi nel medesimo tempo, ed allora vi è produzione di calore; quando non c'è combinazione, c'è, per converso, produzione di freddo.

L'aria e l'ossigeno agiscono sopra alcuni sali; l'ossigeno si combina, ora coll'acido, ora coll'ossido, per cambiarli in acidi o in basi più ossigenate. L'idrogeno è, in generale, privo d'azione a freddo, eccettuato allo stato nascente; a caldo, la sua azione varia secondo il genere e la specie del sale. Il cloro, il bromo, il jodio agiscono come l'ossigeno, ma indirettamente.

I *sali* dei metalli delle ultime tre sezioni sono *precipitabili* dai metalli, nel modo indicato da questo quadro:

Sale di stagno — d'antimonio — di piombo — di rame	precipitati dal ferro e dallo zinco.
Sale di mercurio	precipitati dal ferro, dallo zinco e dai metalli dei sali che precedono.
Sale d'oro — d'argento — di platino	precipitati dal ferro, dallo zinco e dai metalli dei sali che precedono.

In metallurgia si impiegano il ferro, il mercurio ed il rame per precipitare l'argento nell'affinamento dei metalli preziosi. I sali dei metalli delle tre prime sezioni non sono precipitabili ai metalli più ossidabili, perchè questi decomporrebbero l'acqua prima di agire sul sale. La decomposizione dei sali di piombo collo zinco, dà piombo cristallizzato in laminette, costituente ciò che si chiama l'*albero di Saturno.*

Per ottenere questa bellissima cristallizzazione, si immerge in una soluzione molto allungata d'*acetato di piombo* una lamina di zinco che riposi su parecchi fili di ottone, destinati a formare i rami dell' albero, e il piombo metallico si depone sopra questi fili in laminette brillanti, simili a foglie di felce d'argento.

Se si mette una goccia di mercurio in fondo ad un vaso contenente una soluzione allungata d'azotato d'argento, il mercurio decompone questo sale e dà luogo ad un deposito d'argento che si amalgama col mercurio e cristallizza in lunghi aghi, formanti così ciò che si chiama l'*albero di Diana.*

Un acido, una base od un altro sale, che agiscano sopra un sale, tendono ad impadronirsi di una base che essi dividono coll'acido di questo sale. Quando questo nuovo composto è suscettibile di eliminarsi da sè stesso, grazie alla sua volatilità od alla sua indissolubilità, la reazione continua fino a che essa sia completa; e si ottengono così delle decomposizioni assai nette ed assai complete che l'energia dei corpi in presenza non poteva far prevedere. Quest'influenza delle circostanze fisiche sopra i fenomeni chimici fu riconosciuta da Berthollet, e riassunta in alcune leggi che ci contenteremo di enunciare:

1.° *La decomposizione di un sale mediante il suo acido è completa quando il nuovo acido è più fisso che quello del sale;*

2.° *La decomposizione di un sale mediante un acido solubile è completa quando l'acido di questo sale è insolubile;*

3.° *La decomposizione di un sale mediante un acido è completa, quando questo acido può formare colla base del sale un composto insolubile.*

Le leggi relative alle basi sono analoghe:

1.° *Un sale la cui base è volatile viene decomposto completamente da una base fissa;*

2.° *Un sale la cui base è insolubile è decomposto completamente da una base solubile;*

3.° *La decomposizione di un sale per mezzo di una base è completa quando questa base può formare un composto insolubile coll'acido del sale.*

L'azione dei sali sui sali è retta dalle leggi seguenti:

1.° *Due sali si decompongono completamente, quando, dallo scambio dei loro acidi e delle loro basi può risultare un sale più volatile di quelli messi in presenza;*

2.° *Due sali in dissoluzione si decompongono completamente, quando, dallo scambio delle basi e degli acidi, può risultare un composto insolubile nelle circostanze in cui si opera.*

Caratteri distintivi dei differenti generi di sali. — Cloruri, bromuri, joduri, fluoruri, cianuri. — Il *cloro* è, fra tutti i corpi, quello la cui azione sui metalli è più rapida e più energica: freddo e asciutto, ne attacca un gran numero; con una temperatura alquanto elevata, la clorurazione è facilissima, salvo per alcuni metalli dell'ultima sezione: platino, iridio, rodio, coi quali esso non si combina direttamente. Introdotto caldo in un'atmosfera di cloro, il mercurio abbrucia vivamente e diviene cloruro di mercurio. I *cloruri metallici* sono, per la maggior parte, volatili, il che favorisce molto, sopratutto a caldo, l'azione del cloro; perchè il metallo, sempre a nudo, in causa della sparizione del cloruro formato, è fino alla fine della reazione in contatto diretto col gas. Il numero dei *cloruri* è inferiore a quello degli ossidi, e a più forte ragione a quello dei solfuri. Si conoscono altrettanti cloruri quanto ossidi basici o acidi; essi hanno tutti una grande tendenza a combinarsi fra di loro, e le loro proprietà basiche o acide sono relativamente spiccate. Dalle loro combinazioni, risultano dei clorosali corrispondenti agli *ossidi salini*. Si conoscono per ultimo dei *cloruri indifferenti,* facenti ora l'ufficio di base, ora quello di acido; ma non se trovano che corrispondano agli *ossidi singolari*. I cloruri si dividono dunque in quattro classi:

1.° I *cloruri basici,* che fanno l'ufficio di base nei clorosali, e che in generale sono formati da un equivalente di cloro per un equivalente di metallo.

2.° I *cloruri acidi,* facenti funzione di acido nella combinazione satura di due cloruri: essi contengono generalmente più d'un equivalente di metallo.

3.° I *cloruri salini* o *clorosali,* che sono associazioni di due cloruri, in cui l'uno, meno clorurato, fa la parte di base, e l'altro quella di acido.

4.° I *cloruri indifferenti,* che si combinano indifferentemente coi cloruri basici e coi cloruri acidi, di modo che il loro ufficio ora è quello di un acido, ora quello di una base.

I *cloruri* sono generalmente solidi ed inodori, tranne alcuni che, liquidi alla temperatura ordinaria, spandono un odore fortissimo e densi fumi nell'aria. Tolte alcune rare eccezioni, come il cloruro d'argento, il protocloruro di mercurio, il protocloruro di rame, il cloruro di piombo, ed alcuni altri poco importanti, i cloruri sono solubili nell'acqua; essi sono più o meno facilmente fusibili, tutti sono volatili. Sono indecomponibili col calore, eccettuati quelli dei metalli della 6.ª sezione che si riducono nel modo medesimo degli ossidi; i cloruri d'argento e di mercurio, per altro, resistono alla decomposizione.

L'*ossigeno*, sotto l'influenza del calore, decompone tutti i cloruri della 2.ª, 3.ª, 4.ª e 5.ª sezione; ma quelli della 1.ª e della 6.ª resistono a questo trattamento; quelli di quest'ultima, a cagione della debole affinità dell'ossigeno con questi metalli; quelli della 1.ª in causa dell'affinità energica esistente fra il cloro ed i metalli alcalini.

L'*idrogeno* in causa della sua alta affinità pel cloro, riduce i cloruri di tutti i metalli delle quattro ultime sezioni. Il solfo agisce sopra questi medesimi cloruri delle quattro ultime sezioni, a cagione della sua affinità col metallo e col cloro. In conclusione, l'azione dei metalli si riassume in questa regola: che un metallo decompone i cloruri dei metalli appartenenti alle sezioni che seguono quella alla quale esso appartiene.

In presenza dell'acqua certi cloruri cambiano di colore. Quando si scrive colle loro soluzioni abbastanza allungate, i caratteri non sono visibili. Se si scalda la carta, il cloruro diventa anidro; riprende il suo colore naturale, la cui tinta è intensa, e la scrittura compare. Ma i caratteri scompajono appena che il cloruro prende nuovamente dell'acqua, cioè si idrata. L'uso di quella specie d'inchiostri, chiamati *inchiostri simpatici*, è dunque fondato sulla leggera tinta di certi cloruri idrati e sulla tinta intensa di questi cloruri anidri.

Si possono ottenere i cloruri con un gran numero di processi:

1.° Trattando i metalli col cloro gasoso e asciutto. L'affinità è spesso abbastanza grande perchè non sia necessario di scaldare il metallo; l'apparecchio deve essere modificato secondo la maggior o minore volatilità del cloruro che si vuol ottenere.

Se è poco volatile, bisogna accontentarsi di far giungere il cloruro asciutto sul metallo, introdotto in un tubo di vetro posto orizzontalmente sopra una grata per poter all'occorrenza scaldarlo: il metallo è, sia in fili sottili, come per preparare il cloruro di ferro, sia in limatura dispersa sulla lunghezza del tubo: se il cloruro è molto volatile, l'estremità del tubo dev'essere internata in un pallone o in una bottiglia asciugata con diligenza e convenientemente raffreddata per condensare tutti i vapori. Si segue questo sistema principalmente quando si vogliono ottenere dei cloruri anidri.

2.° Quando il metallo può decomporre l'acido cloridrico, sia a caldo, sia a freddo, si ottengono facilmente i cloruri per la loro mutua reazione: il metallo s'impadronisce del cloro, e si sprigiona l'idrogeno. Questo processo non può eseguirsi che coi metalli della prima e terza sezione, e collo stagno; di solito non serve che pel ferro, lo zinco e lo stagno.

3.° Alcuni cloruri metallici cedono facilmente tutto o parte del loro cloro ad altri metalli. Il cloruro di mercurio è nel primo caso; perciò viene usato principalmente per ottenere i cloruri molto volatili, quali il bicloruro di stagno, il cloruro d'antimonio, di bismuto, ecc. Il cloruro di rame cede facilmente la metà del suo cloro, e questa proprietà viene usufruita per clorurare l'argento, nell'operazione che si eseguisce per ottenere questo metallo. In quest'ultimo caso, si opera a freddo e coll'intervento dell'acqua.

4.° Molti ossidi sono decomposti dal cloro asciutto, sotto l'influenza del calore. Il cloro si sostituisce all'ossigeno che si sprigiona. Questo metodo non è usato che nei laboratorii, per dimostrare che in un certo numero di casi la reazione è possibile; attesochè esso non presenta nessun vantaggio per gli industriali.

5.° Un certo numero di cloruri anidri non possono essere ottenuti direttamente per mezzo dell'azione del cloro sul metallo, sia perchè il metallo sarebbe troppo costoso, sia perchè sarebbe troppo difficile da prepararsi. In questo caso si ricorre all'ossido; ma molti ossidi non possono essere decom-

posti dalla sola azione del cloro, la cui affinità col metallo non è abbastanza energica per distruggere la combinazione del metallo stesso coll'ossigeno. In questo caso si fanno agire due affinità, quella del cloro pel metallo, e quella del carbonio per l'ossigeno, nel medesimo modo come per fare il cloruro di

Fig. 122. — Esplosione del castello dell'Ovo, a Napoli (azotato di potassa)

silicio; si ottengono sempre così i cloruri d'alluminio, di glucinio, di titanio, ecc.

6.° I *solfuri metallici* sono quasi sempre decomponibili per mezzo dell'acido cloridrico, a meno che non sieno alcuni persolfuri, come il *bisolfuro di ferro*. Se l'acido cloridrico non può agire solo, si deve ricorrere all'*acqua*

regia. Quando si adopera l'acido cloridrico solo, il cloro si unisce al metallo e l'idrogeno al solfo; si ottiene quasi sempre così il cloruro d'antimonio, ed i cloruri di bario e di stronzio. L'operazione deve essere fatta con alcune precauzioni. Se non si vuol raccogliere l'acido solfidrico, bisogna infiammarlo, ed agire, inoltre, se è possibile, all'aria aperta.

7.° Il piccolo numero di cloruri insolubili, cloruro d'argento, sottocloruro di mercurio, cloruro di piombo, possono essere ottenuti per via di doppie decomposizioni.

L'analogia per il *bromo*, il *jodio* ed il *cloro* si ritrova nelle loro combinazioni, e la storia dei *bromuri* e dei *joduri* non è altro che la ripetizione di quella dei *cloruri*. Il *fluoro* presenta alcune differenze cogli altri corpi del suo gruppo; i fluoruri differiscono un po' più dai cloruri, bromuri e joduri che questi fra di loro. Così molti di questi tre generi, che sono solubili ed anche deliquescenti, hanno i loro corrispondenti insolubili nei fluoruri; si ottengono dei primi perfettamente neutri, mentre tutti fluoruri solubili hanno reazioni od acide o basiche. Sono talvolta liquidi, ma più spesso solubili; solo alcuni sono volatili; parecchi possiedono un odore loro proprio. D'altra parte un solo fluoruro è adoperato, ed è il *fluoruro di calcio*, che serve nei laboratorii per ottenere tutti gli altri, e, nelle arti, come fondente, per alcune operazioni metallurgiche. Alcune belle varietà di *fluoruro di calcio* d'Inghilterra sono tagliate in vasi ed oggetti d'ornamento.

I *cianuri* hanno maggiori rapporti colla famiglia dei cloruri, che non i fluoruri, in quanto alle proprietà chimiche; per altro il maggior numero di essi è insolubile o poco solubile. Quelli delle quattro ultime sezioni sono decomposti dal solo calore; quelli della prima sono indecomponibili. Tutti ciò nullameno sono decomposti dal contatto dell'aria quando sono in soluzione od anche semplicemente umidi. Sono velenosissimi. I *cianuri di potassio, di ferro, e di mercurio, d'argento, d'oro*, sono i soli di cui si faccia qualche uso; il primo come reagente nella preparazione dei bagni metallici per la doratura, l'argentatura, ecc.; il secondo come colore; il terzo nei laboratorii, per ottenere il cianogene, l'acido cianidrico, e per separare il *palladio* dai metalli coi quali è disciolto.

Caratteri generici degli ossisali. — *Azotati*. Sono solubili nell'acqua quando sono neutri; decomposti dal calore, lasciano la base intieramente libera; posti sopra carboni ardenti, conflagrano, vale a dire, accelerano la combustione mentre si effettua la loro decomposizione. Trattati coll'acido solforico concentrato, danno vapori bianchi; se si aggiunge a questo miscuglio della limatura di rame, si ottengono dei vapori rossi. Si possono riconoscere le tracce della loro presenza in un liquido versandovi dell'acido solforico concentrato, che tenga in sospensione dei cristalli di solfato di protossido di ferro; si produce una colorazione rosa che diventa bruna, se c'è un po' d'azotato.

Azotiti. I caratteri degli *azotiti* sono sensibilmente i medesimi di quegli degli azotati. Nessuno di essi è usato, tranne che nei laboratorii scientifici.

Clorati. Anche questi gittati sui carboni ardenti animano la combustione e si decompongono; il residuo è salino e non alcalino come accade cogli *azotati* e gli *azotiti*; trattati coll'acido solforico, si colorano in giallo oscuro per effetto dell'acido cloroso che si produce ed il cui odore è riconoscibile;

le loro soluzioni vengono precipitate coi sali d'argento e non distruggono i colori vegetali. Coi corpi combustibili formano delle miscele che esplodono col calore e coll' urto; per lungo tempo le esche fulminanti furono fatte in questo modo; quelle dell'armata inglese erano fabbricate mediante clorato di potassa e solfuro d'antimonio.

Perclorati. Essi presentano una gran parte delle proprietà dei clorati; ma esplodono meno facilmente. Sui carboni conflagrano, quindi si comportano come i clorati; il residuo è salino e alcalino; ma trattati coll'acido solforico, non si colorano in giallo, ed avviene invece formazione di vapori bianchi.

Cloriti. Hanno un leggiero odore d'acido cloroso. Sono molto solubili e le loro soluzioni vengono decomposte dal calore. Possiedono anche proprietà scoloranti.

Ipocloriti. Sono odorosi al contatto dell'aria, scolorano l'indaco e la tintura di tornasole, per effetto dell'azione dell'acido carbonico, che mette in libertà l'acido ipocloroso.

Bromati. Sono appena conosciuti e sembra che presentino gli stessi caratteri dei clorati.

Jodati. Si comportano press'a poco come i clorati.

Solfati. I solfati solubili danno coll'azotato di barite del solfato di barite insolubile nell'acqua e negli acidi azotico e cloridrico. I solfati insolubili, scaldati con carbonato di soda, danno del solfato di soda doppio solubile. Scaldati sopra un carbone unitamente a carbonato di soda, al fuoco di riduzione del cannello ferruminatorio, producono del sulfuro di sodio, che, trattato con un acido, sviluppa dell'acido solfidrico. In natura si trova un gran numero di solfati. Molti sono adoperati nelle arti e nella medicina.

Solfiti. I solfiti sono poco adoperati. Si utilizzano solo per arrestare la fermentazione dei mosti, dei suchi zuccherati; ed in questo caso si ricorre al solfito di calce. Per imbiancare le tele o le carte, si adopera anche il solfito di soda. Si riconoscono specialmente per mezzo dell'acido solforico che li decompone mettendo in libertà l'acido solforoso, senza reagire sopra di esso e senza produrre, nello stesso tempo, un deposito di solfo.

Iposolfati. Si distinguono dai solfati perchè non precipitano i sali di barite ed anche perchè sottoposti all'azione del calore sviluppano dell'acido solforoso. Si distinguono dai solfiti, perchè sono tutti solubili e perchè le loro soluzioni sono inalterabili.

Iposolfiti. Hanno un carattere comune cogli iposolfati ed i solfiti, e questo è lo sviluppo dell'acido solforoso; ma, trattati coll'acido solforico, sviluppano acido solforico, e, nello stesso tempo, si produce un deposito di solfo. Il nitrato d'argento dà un precipitato bianco, come fanno i solfiti; ma questo precipitato non tarda ad annerire, per effetto della formazione del solfuro d'argento.

Seleniati, seleniti. La storia dei seleniati è quasi esattamente quella dei solfati, come quella dei seleniti è quella dei solfiti. In natura non si trovano nè gli uni nè gli altri.

Carbonati. Si riconoscono facilmente all'effervescenza che si produce quando si trattano con un acido, senza che si sia sviluppato nè vapore nè odore. Nei

laboratorii e nell'industria si adopera un gran numero di carbonati, di cui parleremo nella loro storia particolare.

Borati. In natura si trovano tre borati; uno solo è adoperato, quello di soda. L'insolubilità della maggior parte dei borati, la loro decomposizione sotto l'azione degli acidi allungati, li fanno riconoscere. Quando si versa dell'acido solforico sopra una soluzione calda d'uno dei borati alcalini, i soli solubili nell'acqua, si produce dell'acido borico in piccole pagliuzze madreperlacee che si depongono per virtù del raffreddamento. Se queste piccole pagliuzze vengono sciolte nell'alcool, e poi lo si infiamma, esso abbrucia con un bel color verde.

Silicati. I silicati alcalini sono solubili nell'acqua; gli altri, scaldati con carbonato di soda, danno il silicato di soda solubile. In natura se ne trova un gran numero, quasi tutti multipli e costituenti delle specie minerali importanti, ed anche dei terreni molto estesi; parecchi fra essi hanno degli usi importanti.

Fosfati. I fosfati neutri a base alcalina sono i soli solubili. Gli altri si sciolgono nell'acido nitrico senza sviluppare nè gas nè vapori. I fosfati acidi, scaldati in un tubo con del potassio, danno il *fosfuro di potassio* che, umettato assai leggermente, produce un odore agliaceo d'idrogeno fosforato, molto caratteristico. Un fosfato solubile dà coi sali di piombo un precipitato bianco; questo precipitato, asciugato e scaldato al cannello, si fonde in un globulo che, in virtù del raffreddamento, prende una forma poliedrica le cui faccette sono assai distinte.

Fosfiti. Possiedono molti caratteri dei fosfati per rapporto alle reazioni; ma gettati sopra un carbone incandescente producono una fiamma gialla che li caratterizza.

Arseniati. Gli arseniati alcalini sono i soli solubili; gli altri, scaldati con carbonato di soda, danno dell'arseniato di soda solubile. Gli arseniati neutri in soluzione si riconoscono dal precipitato rosso mattone che danno quando vi si aggiunge dell'azotato d'argento. Queste soluzioni trattate coll'acido solfidrico, in capo ad alcune ore danno un precipitato giallo.

Arseniti. Gli arseniti alcalini danno coll'azotato d'argento un precipitato giallo d'arsenito d'argento. L'acido solfidrico dà immediatamente un precipitato giallo. La presenza dell'arsenico negli arseniati e negli arseniti si riconosce per mezzo dell'apparecchio di Marsh.

Metalli alcalini, Potassio, Sodio, Litio, Cesio, Rubidio, Tallio, Composti ammoniacali.

Caratteri generali dei metalli alcalini. — Tutti i metalli di questa famiglia hanno per caratteri generali di alterarsi rapidamente all'aria umida formando degli ossidi (*alcali*), solubili nell' acqua, riconducendo al turchino la tintura di tornasole rossa, e dando colla maggior parte degli acidi, dei sali neutri solubili. Essi non formano che una combinazione col cloro; questi cloruri non assorbono il gas ammoniaco, e si conducono come corpi elettropositivi di fronte ai cloruri d' oro e di platino. Il loro carbonato non è decomponibile col calore se non alle temperature più elevate.

Potassio o kalium (K = *59; densità = 0,865*). — La *potassa* era sempre stata considerata come un corpo semplice: fu Davy, che nel 1807, la decompose, e scoprì il *potassio* assoggettando un frammento di potassa umettata d'acqua alla corrente elettrica.

Egli vide formarsi al polo negativo della sua pila dei piccoli globuli brillanti rassomiglianti al mercurio, i quali abbruciavano appena si erano prodotti. Questi globuli erano il metallo della potassa, il *potassio*. Per ripetere questo esperimento, si mette in contatto un globulo di mercurio col conduttore negativo di una pila, di cui esso forma così il polo; il *potassio* forma un amalgama da cui si può scacciare il mercurio colla distillazione; si ottiene allora un piccolo globulo di *potassio*. Si è debitori a Gay-Lussac e Thenard del primo processo di preparazione chimica di questo metallo, come pure di quella del *sodio*, ed il processo consiste nel far passare la potassa o la soda sul ferro arroventato a bianco; perchè le pile più energiche non potrebbero dare che piccole quantità di questi metalli.

Il *potassio* è un metallo bianco grigiastro, molle come la cera e che si può impastare fra le dita; il suo splendore metallico è vivissimo; ma lo perde subito a contatto coll'aria, la quale lo ossida sì facilmente che per conservarlo bisogna metterlo nell'olio di nafta.

Esso è buon conduttore del calore e della elettricità. A 0° è fragile, a + 15° è molle, a + 55°, si liquefa. Al rosso nascente, nell'idrogeno o nell'azoto, si volatilizza; il suo vapore è di un bel color verde; quando lo si scalda al contatto dell'aria, s'infiamma e brucia con una grande vivacità. Il potassio decompone l'acqua alla temperatura ordinaria, esso si impossessa dell' ossigeno e lascia libero l'idrogeno. Siccome il *potassio* è più leggiero dell'acqua, ove se ne getti un pezzo su quel liquido, esso resta a galla: il calore che risulta dalla sua

azione sull'acqua basta per farlo fondere, per farlo arroventare, e per infiammare l'idrogeno che si sprigiona. Quando tutto il potassio è ossidato, la potassa resta sotto forma di un globulo vitreo che scoppia nel momento in cui si combina coll' acqua. Siccome c'è projezione, e siccome il più piccolo frammento che penetrasse negli occhi potrebbe produrre accidenti pericolosissimi, quando si fa l'esperimento in un bicchiere, nel momento in cui l'esperimento finisce, bisogna coprirlo con un bicchiere più grande. L'acqua nella quale si è fatta questa reazione inverdisce il siroppo di viole e riconduce al turchino il tornasole arrossato. Il *potassio* brucia quando lo si scalda, in tutti i gas che contengono dell'ossigeno e si combina con questo.

Il *potassio* forma coll' idrogeno una lega, K^2H, che ha lo splendore e la grana dell'amalgama d'argento. Questa lega è fragile; può esser fusa nel vuoto senza subire la benchè minima decomposizione; essa non abbandona dell'idrogeno che al di sopra di 200°, e bisogna scaldarla a 410° perchè la tensione del gas idrogeno sprigionato — tensione di dissociazione, — sia uguale alla pressione atmosferica.

Il metodo attualmente impiegato per ottenere del potassio è quello di Brünner, perfezionato da Donny e Mareska, fondato sulla osservazione che scaldando fortemente una mescolanza di *carbonato di potassa* e di *carbone* si ottengono vapori di *potassio*.

$$KO, CO^2 + 2C = K + 3CO.$$

Brünner scaldava dunque in un buon fornello una bottiglia di ferro contenente una mescolanza intima di carbone e di carbonato di potassa impuro, ottenuto calcinando il tartaro greggio del commercio (*bitartrato di potassa*, mescolato a *tartrato di calce*). I vapori di potassio si condensavano in un tubo di ferro che riuniva la bottiglia ad un recipiente contenente dell' olio di nafta, raffreddato da una corrente d'acqua: l'*ossido di carbonio* si sprigionava traendosi dietro del vapore di *potassio*. Ma il potassio reagisce sullo stesso ossido di carbonio ad una temperatura meno elevata di quella della storta, e produce gli acidi *croconico* e *rodizonico*, che si combinano alla potassa che si è rigenerata; questa reazione si opera durante il passaggio del gas nel recipiente, e quei prodotti tendono ad ostruire il tubo che stabilisce la comunicazione fra la storta ed il recipiente, il che cagiona una perdita di *potassio* ed obbliga spesso a sospendere l'operazione.

Per evitare un siffatto inconveniente si studiò il modo di perfezionare l'apparecchio: il recipiente venne quindi modificato in modo da raffreddare rapidamente il potassio e l' ossido di carbonio. Questo recipiente (fig. 123) è formato da due lastre di lamiera, una delle quali forma il corpo di una cassetta piatta, e l'altro il coperchio; esso comunica colla storta per mezzo di un tubo di ferro cortissimo che è mantenuto rovente. Quando un recipiente è privo di *potassio*, bisogna sostituirgliene immediatamente un altro.

Il *potassio* serve soltanto nei laboratorii come riduttore oltremodo energico per l'analisi di un certo numero di gas.

Combinazioni del potassio coll' ossigeno. — Il potassio forma coll' ossigeno due combinazioni. Il *protossido di potassio* (KO = 47,2), ossido bianco,

fusibile, più pesante dell'acqua, deliquescente, estremamente caustico e difficile ad ottenersi, e che, a contatto dell'aria, s'impadronisce del vapore acqueo e dà l'*idrato di potassa*. Lo si ottiene scaldando equivalenti uguali di potassa e di potassio:

$$KO,HO + K = 2KO + H.$$

Il *perossido di potassio* ($KO^2 = 62,2$), giallo, fusibile al rosso cupo, indecomponibile per mezzo del calore, difficilmente solubile nell'acqua, si forma ogni qual volta si scalda il potassio a contatto dell'aria o dell'ossigeno: il potassio s'infiamma e produce questo perossido, purchè l'ossigeno sia in eccesso.

Idrato di protossido di potassio o di potassa ($KO, HO = 56,2$). — Questo idrato, conosciuto sotto i nomi di *alcali vegetale*, *pietra da cauterio*, *potassa*

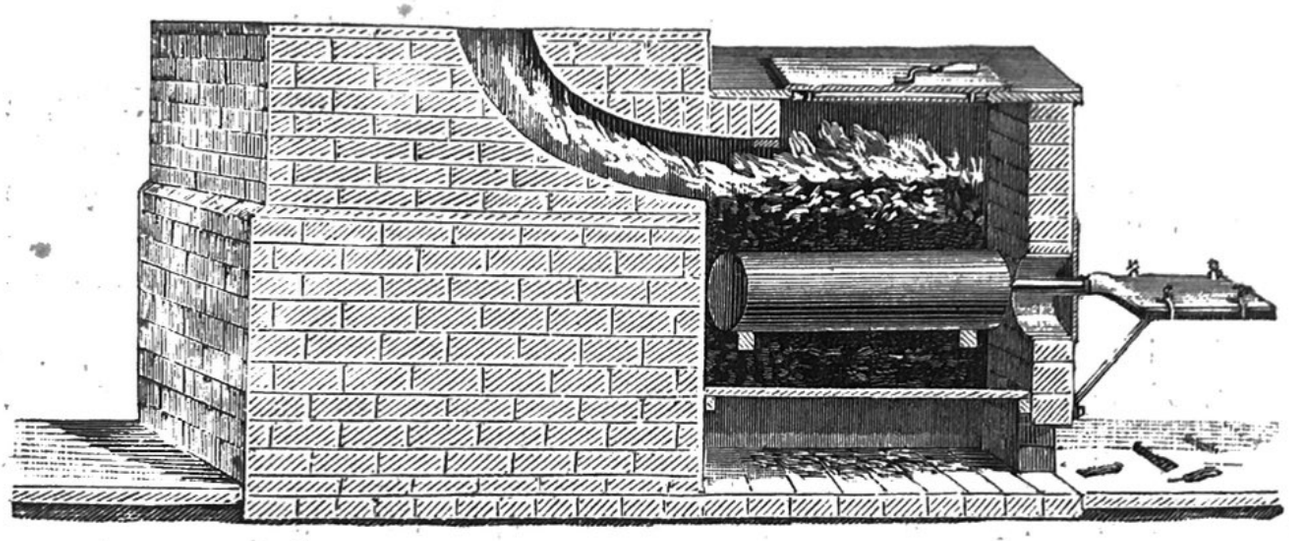


Fig. 123. — PREPARAZIONE DEL POTASSIO.

caustica, non deve andar confuso col prodotto chiamato *potassa del commercio*, il quale altro non è che un *carbonato di potassa* impuro di cui parleremo fra breve.

Questa *potassa caustica*, più o meno pura, serve alla preparazione dei saponi teneri; per la medicina, come corrosivo; per i cauteri, si consiglia di aggiungervi un poco di calce viva in polvere prima di colarla, e si può, inoltre, colarla in gocce, le quali solidificandosi, prendono la forma emisferica; si può usarla immediatamente. La presenza della calce le impedisce di colare facilmente, e l'azione è più circoscritta; quella mescolanza è conosciuta sotto il nome di *polvere* o *caustico di Vienna*.

Per le cauterizzazioni locali, si adopera con buon effetto il preparato noto sotto il nome *caustico di Filhos*, che si ottiene scaldando della potassa con calce in polvere in un cucchiajo di ferro: ci si aggiunge in più riprese il quarto del suo peso di calce; si scalda sinchè non si svolga più acqua, e si cola in tubi di piombo di 6 millimetri di diametro e chiusi da un capo: si conserva il prodotto in un vaso che contiene della calce viva. Per injezioni si scioglie la potassa in 100 volte, e per collirio, in 80 volte il suo peso d'acqua.

Finalmente nei laboratorii, è unò dei reagenti i più usati per precipitare gli ossidi insolubili.

La *potassa caustica* è solida, bianca, fusibile al rosso cupo, e volatile al rosso senza decomposizione; è solubile nell'acqua in ogni proporzione formando un altro idrato, KO,HO + 4HO, che cristallizza. Essa è deliquescente; esposta all'aria, ne assorbe il vapore acqueo e si trasforma a poco a poco in un liquido siropposo. L'acido carbonico dell'aria, intervenendo alla sua volta, forma un carbonato di potassa deliquescente pur essò. La potassa è un caustico energico, che rammollisce la pelle e la consuma a poco a poco, essa attraversa le mucose e perfora le membrane; laonde è un veleno molto energico.

L'*idrato di potassa* si prepara decomponendo per mezzo della calce il *carbonato di potassa* sciolto nell'acqua; si forma in tal guisa un precipitato di carbonato di calce insolubile, e l'alcali resta diluito:

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO^2.$$

Lo si ottiene con due metodi, l'uno che dà la *potassa alla calce*, l'altro, la detta *potassa all'alcool*, la quale non è che la prima messa a contatto con dell'alcool, il quale scioglie la potassa caustica senza sciogliere i sali. Questo secondo metodo è stato abbandonato a motivo del prezzo troppo elevato dell'alcool; ora la potassa pura si prepara sopratutto col trattare del *carbonato di potassa puro* per mezzo della calce pura.

Solfuri di potassio. — I *solfuri di potassio* sono cinque:

1.° *Proto* o *monosolfuro di potassio* (KS = *52,2*). Questo corpo, ottenuto per via secca, è in massa d'un rosso carico; la sua frattura è lamellare e cristallina; ha un odore e un sapore solforoso, ed è velenosissimo. È un reagente usitatissimo nelle analisi. Per prepararlo per via umida, si fa una mescolanza di solfato di potassa e di carbone che si scalda al rosso in un crogiuolo coperto; bisogna mettere il carbone in quantità alquanto maggiore del necessario ed anche ricoprire la mescolanza con carbone in polvere; l'acido solforico e la potassa vengono decomposti: resta il solfuro, che si fonde in massa rossastra.

Qve si *porfirizzi il solfuro di potassio* con una quantità eguale alla metà del suo peso di nerofumo, e poi si scaldi in una storta sinchè non si sprigioni più gas dal tubo adduttore che le si è adattato, si ottiene il *solfuro piroforico*, che è conosciuto sotto il nome di *piroforo di Gay-Lussac*. Appena la operazione è finita, si leva il tappo che porta il tubo, e gli si sostituisce un nuovo turacciolo che chiude ermeticamente la storta che bisogna lasciar raffreddare lentamente. Per ben riuscire fa mestieri di non elevare la temperatura oltre quanto fa di bisogno per operare la decomposizione, durante la quale si sprigiona dell'ossido di carbonio. La reazione è rappresentata dalla formula:

$$KO,SO^3 + 4C = KS + 4CO.$$

Per prepararlo per via umida, unico metodo che dia del monosolfuro puro, si fa passare un eccesso di gas solfidrico nella metà di una soluzione di

potassa caustica od anche di carbonato puro. In questo caso la reazione è rappresentata nel modo seguente:

$$KS,HS + KO = 2KS + HO.$$

Fig. 124. — Lord Congrève fu quegli che rimesse in uso questi razzi, nel 1801, per dare l'assalto alla flotta francese a Boulogne.

2.° Il *bisolfuro di potassio* ($KS^2 = 71,2$).
3.° Il *trisolfuro di potassio* ($KS^3 = 87,2$).
4.° Il *tetrasolfuro di potassio* ($KS^4 = 103,2$).
5.° Il *pentasolfuro di potassio* ($KS^5 = 119,2$) è il *fegato di solfo* ordinario

dei farmacisti, che è usato per le malattie della pelle; esso è di un colore giallo verdastro carico, attira l'umidità dell'aria con altrettanta facilità degli altri solfuri di potassio, e allora spande, come questi, un odore d'acido solfidrico. Lo si ottiene impuro facendo bollire del solfo con una soluzione di potassa caustica; in tal caso, si forma dell'*iposolfito di potassa:*

$$3(KO,HO) + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2 + 3HO.$$

Cloruro di potassio (KCl + 74,7). — Da alcuni anni si trova il *cloruro* di *potassio* allo stato puro ed allo stato di *cloruro doppio di potassio* e di *magnesio* nelle miniere di Stassfurt, in Prussia, e in quelle di Kaluez (Gallizia orientale). In queste miniere, i diversi strati salini, sovraposti per ordine di solubilità, mostrano che ivi il visitatore si ritrova nel mezzo di una massa proveniente dal prosciugamento di un lago salato, alimentato per lungo tempo dall'acqua del mare. Sopra ai depositi potentissimi di sal gemma si trovano dapprima letti di solfato di calce anidro, che alternano col sale marino; poi, vengono dei depositi di solfato triplo di calce, di magnesia e di potassa *(polialite)*. Il solfato di magnesia *(chieserite)* ed il cloruro di sodio costituiscono un terzo strato, e finalmente il cloruro doppio di potassio ed il magnesio *carnalite*) col cloruro doppio di calce e di magnesio *(tachidrite)* e la boracite, formano la parte superiore del deposito salino.

Questo è esattamente l' ordine nel quale si depositano i sali delle acque madri degli stagni salati attuali. La massa salina polverizzata è sciolta in grandi tinozze di ghisa, scaldate col vapore d'acqua. Quando tutte le materie solubili sono disciolte, si lascia riposare, poi si decanta e si fa cristallizzare. Il *cloruro di potassio* cristallizza, traendosi seco un poco di *cloruro di sodio* e di *cloruro di magnesio*. Lo si spoglia del cloruro di magnesio mediante lavacri d'acqua fredda. Questa estrazione del *cloruro di potassio* acquista ogni giorno un'importanza più considerevole.

Il *cloruro di potassio* si ricava eziandio da parecchie operazioni industriali, quali l'incenerazione e la raffinatura delle *ceneri di fuco*, il trattamento delle *vinacce di barbabietole*, e delle *acque madri degli stagni salati. L' incenerazione delle ceneri* di piante che crescono in riva agli stagni salati (1), piante

(1) In Spagna, è una specie di *barilli* o *salsole* che si utilizza per ottenere questo prodotto; a Teneriffa, è principalmente una pianticella grassa e carnosa, la *ficoide glaciale* ovvero *mesembryanthemum cristallinum;* sulle spiagge del Mediterraneo, sono il *salicorno,* o soda erbacea, il *cenopodium* (*piè d'oca*) l'*atrepice* che servono a quest'uopo; sulle coste della Bretagna e della Bassa Normandia, e in ispecial modo nei dintorni di Brest e di Cherbourg si usano esclusivamente i fuchi e le piante rigettate dal mare. Tutti gli anni, degli operai vengono a raccogliere i fuchi che coprono le rocce di Chausey ed a bruciarli. A tale scopo, quegli uomini si sparpagliano su diversi punti dell'arcipelago, formando delle officine da sei operai; costruiscono, nel centro del raggio in cui vogliono esercitare il loro mestiere, una specie di tana nella quale si ritirano durante la notte. In tempo di bassa marea, si portano sugli scogli e li spogliano dei loro fuchi; formano poi con questi dei grandi mucchi che le numerose vescichette aeree di quelle piante marine sostengono alla superficie dell'acqua. Dirigono questa specie di zattera verso il luogo che hanno scelto, e, dopo aver messa la raccolta al sicuro dalle ondate, la sciorinano sulla spiaggia. Allorchè l'essiccamento dei fuchi è completo, vi appiccano il fuoco e raccolgono le ceneri in un piccolo forno dove esse si fondono e si rappigliano in masse, conosciute in commercio sotto il nome di *soda di fuco* o di *varech*. I fuochi di quegli operai col loro chiarore rossastro durante la notte, e le lor lunghe colonne di fumo durante il giorno, producono in mezzo a quelle scogliere un effetto veramente pittoresco; ma l'odore di quel fumo è molto sgradevole, e nel paese lo si considera, ma erroneamente, come atto a generare malattie. (Quatrefages, *Ricordi d'un naturalista.*)

cartilaginose e stranamente conformate, conosciute sotto il nome di *fuchi*, *goemoni* o *varech*, che talvolta le acque rigettano o lasciano allo scoperto in tempo di bassa marea, dà un prodotto che viene impropriamente indicato sotto il nome di *soda di varech*, e che serve alla estrazione dei *cloruri di potassio* e di *sodio*, del *solfato di potassa* ed anche del *bromo* e del *jodio*. La composizione di questo prodotto è infatti:

Cloruro di potassio	13,48	100,00.
Cloruro di sodio	16,02	
Solfato di potassa	10,20	
Jodio	0,60	
Bromo e sali solubili	2,70	
Materie insolubili	57,00	

Quando le piante hanno ottenuto il loro maggiore sviluppo, le si fanno seccare nella guisa stessa del fieno, e si bruciano in fosse all'aria aperta. Si

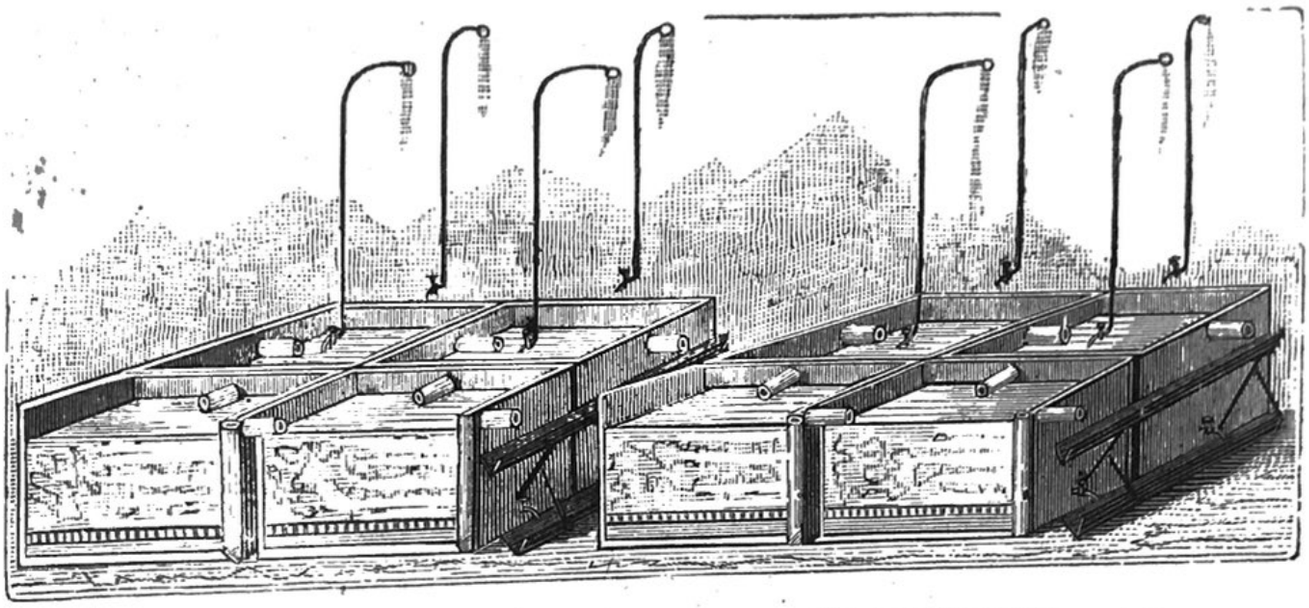


Fig. 125. — Apparecchio per la lavatura delle ceneri di fuchi.

alimenta la combustione per varii giorni, aggiungendo successivamente nuove piante. Il calore si eleva al segno da fondere la cenere; si lascia raffreddare la massa, che è dura, compatta, semifusa e colorita in grigio od in bruno dal carbone; la si rompe a pezzi per agevolare il trasporto, e la si mette in barili (fig. 121 a pag. 289).

Per molto tempo, questi prodotti furono adoperati soltanto allo stato greggio nelle fabbriche di vetro per farne vetri comuni, vetri da bottiglie. Sui primordi del secolo, le si raffinarono sottomettendole a metodiche liscivazioni, per averne tutti i sali solubili che si riconducevano allo stato solido per mezzo d'evaporazione entro caldaje di lamiera. Quella mescolanza di sali bianchi, conosciuta sotto il nome di *sali di fuco*, era venduta ai fabbricatori di allume, ai salnitrai ed ai vetrai.

Ma, a datare dal 1824, Tissier seniore organizzò, in una officina di Cherbourg, l'isolamento di diversi sali solubili, per farli servire a parte nelle industrie che li richiedono. Il metodo per isolare successivamente dalle *sode gregge di fuco*, ciascuno dei diversi sali che esse contengono è basato sulle differenze di solubilità che presentano a freddo ed alla temperatura della

ebollizione; esso differisce dunque pochissimo da quello che si segue per la raffinatura delle potasse gregge di barbabietole. Ecco in qual modo si opera:

Quelle ceneri, ridotte in polvere grossolana, vengono assoggettate ad una prima liscivatura metodica in una serie di vasche di legno alte un metro, e munite ciascuna di un falso fondo di legno o di lamiera bucherata (fig. 125). Ogni vasca porta due tubi a tre aperture, che permettono di stabilire agevolmente la comunicazione con una qualunque delle vasche che le stanno vicine. Per prima cosa si fa giungere dell'acqua nella prima serie di vasche aprendo dei robinetti superiori, e quell'acqua, dopo aver agito sulla soda, passa nella seconda coppia, e così di seguito sino a che la soda abbia acquistato la densità di 15 a 18 gradi all' areometro. In tal guisa si scioglie la quasi totalità dei *cloruri* di *sodio* o di *potassio*, molto più solubili che non sia il solfato di potassa.

Ove si assoggetti alla concentrazione ed all'ebollizione quella soluzione dei due cloruri, il sale marino si deposita allo stato di cristalli; lo si estrae mano mano con appositi schiumatoi, e si fa passare il liquido in cristallizzatoi, nei quali il *cloruro di potassio*, per effetto del raffreddamento, si isola in cristalli voluminosi. Trattando le *acque madri* collo stesso sistema, si perviene a separare quasi intieramente il sale marino, portandolo all' ebollizione, ed il cloruro di potassio mediante la cristallizzazione alla temperatura ordinaria.

La feccia delle ceneri è sottoposta ad una seconda lavatura metodica, che si prolunga sino a tanto che le nuove acque non segnino più che 8 gradi. Allora l'acqua si carica di solfato di potassa che la prima liscivatura non aveva attaccato.

Evaporando la soluzione entro caldaje piatte di lamiera, sino a che la loro densità abbia raggiunto i 28 od i 30 gradi dell'areometro, il solfato di potassa si deposita allo stato di cristalli finissimi che si estraggono mediante schiumatoi. L'acqua madre, condotta con sifoni nei cristallizzatoi, abbandona dei cloruri di potassio e di sodio che si fanno rientrare nel corso della operazione per separarli. Le ultime acque madri che rimangono dopo il deposito successivo del *sale marino* e del *cloruro di potassio*, e che segnano 55 gradi, possono allora servire per estrarne *jodio* e *bromo*.

Bromuro di potassio (KBr = *117,5*). — Il *bromuro di potassio* è incoloro, inodoro, di un sapore piccante, e di una densità di 2,415. È solubilissimo, più a caldo che a freddo. Lo si prepara decomponendo per mezzo del carbonato di potassa una soluzione di *bromuro di ferro*. Si filtra, poi si concentra la soluzione, che, per effetto del raffreddamento, abbandona il *bromuro di potassio* allo stato di cristalli cubici:

$$6KO + 6Br = KO,BrO^5 + 5K,Br.$$

Lo si adopera per ottenere il bromo nei laboratorii; in medicina lo s'impiega per uso interno ed esterno, per la cura delle affezioni scrofolose e come diuretico, ma sempre in piccole dosi quando lo si somministra per uso interno. Il *clururo di potassio* essendo molto meno caro del *bromuro*, si possono

per frode mescolare i due sali in diverse proporzioni, ed anzi, invece di cloruro di potassio, vi si mescola del *cloruro di sodio*, perocchè tutti questi sali sono isomorfi, e perchè non havvi un metodo sicuro per conoscere il cloruro di potassio.

Joduro di potassio (KIo = *165,5*). — È un composto incoloro e inodoro quando è ben proto-jodurato; ha un sapore salato e acre; la sua densità è circa 3; è fusibile al di sotto del calore rosso; a questa temperatura si volatilizza; è inalterabile all'aria asciutta, ma si decompone a poco a poco all'aria umida; allora si riproduce dell'*idrato di potassa* e del *jodio* che rimane libero e va a combinarsi col joduro non decomposto che esso tinge. È deliquescente e molto più solubile nell'acqua del cloruro e del bromuro; cristallizza in cristalli di un aspetto spesso madreperlaceo.

Il *joduro di potassio* è usato in medicina per la cura dei gozzi, delle affezioni scrofolose e reumatiche, così per uso interno come per uso esterno. Il *joduro di potassio* si può ottenere con varii metodi. In generale, si decompone il joduro di ferro o il joduro di zinco disciolto nell'acqua, per mezzo del carbonato di potassa in soluzione bollente, nella quale il carbonato si mette in quantità alquanto eccedente; si filtra per separare il carbonato insolubile; si lava il precipitato con acqua bollente, e si evapora il tutto a siccità per riprendere il residuo con quattro volte il suo peso di acqua; si filtra la soluzione bollente per far cristallizzare. Lo si potrebbe ottenere anche per mezzo della potassa caustica e del jodio; la reazione avverrebbe come per il bromuro.

Fluoruro di potassio (KFl = *57,2*). — Questo corpo inodoro, di un sapore salato ed acre, deliquescente, fortemente alcalino, solubilissimo nell'acqua, che cristallizza in laminette quadrate, si ottiene trattando il potassio per mezzo dell'*acido fluoridrico*, il cui idrogeno si sprigiona con esplosione. L'esperimento è pericoloso; laonde questo sale si cerca piuttosto di ottenerlo con l'aggiungere dell'*acido fluoridrico* ad una soluzione di carbonato di potassa sinchè sia arrivato a saturazione. Allora si evapora a siccità per ridisciogliere nell'acqua e far cristallizzare.

Cianuro di potassio (KCy = *65,2*). — Il *cianuro di potassio* si produce per mezzo della combinazione dell'acido cianidrico con la potassa o mediante la combustione del potassio nel cianogene, od anche col calcinare delle materie azotate unitamente al carbonato di potassa, o col decomporre in vasi chiusi il *cianuro giallo*, FeK^2Cy^3. Lo si ottiene in grande per mezzo dell'azione dell'azoto sopra del carbone di legno impregnato di potassa e arroventato. Lo si trova, in commercio, in lastre bianche; è inodoro quando è asciutto; il suo sapore acre ed amaro è al tempo stesso alcalino, e lascia un gusto di mandorle amare. Attira l'umidità dell'aria, ne assorbe l'acido carbonico e allora spande un odore d'acido cianidrico. Sarà dunque mestieri conservarlo in bottiglie asciuttissime e bene tappate. Il *cianuro di potassio* scioglie il *cloruro d'argento*, gli è perciò che si adopera in grandi quantità nella galvanoplastica.

Carbonato di potassa (KO,CO^2 = *62,2*). — Questo sale costituisce la *potassa* del commercio; un tempo era detto *alcali vegetale, sale di tartaro;* esso è fornito dalla incenerazione di vegetali terrestri. Le piante che crescono *lontano*

dal mare contengono grandi quantità di potassa, combinata con degli acidi organici, quali l'acido acetico, l'acido ossalico o l'acido tartarico. Laonde, quando si bruciano, lasciano un residuo grigiastro, chiamato *ceneri*, nel quale la *potassa* si trova in generale allo stato di carbonato, commisto a cloruri, solfati, fosfati, o silicati di differenti basi, che una liscivatura metodica permette poi di separare facilmente.

Ecco alcuni numeri approssimativi (diciamo approssimativi perchè devono variare a seconda della natura del terreno e delle diverse parti della pianta bruciata, ecc.) delle quantità di ceneri prodotte da alcune piante, e la composizione di quelle ceneri.

CENERI ASCIUTTE PER 100 PARTI DEL VEGETALE.

Castano	0,40	Quercia	3,50
Carpino	0,60	Cardo selvatico	4,03
Pioppo	0,80	Tralci di vite	4,66
Abete	0,83	Paglia di grano	4,50
Betula	1,00	Fusti di piselli	11,30
Pino	1,50	Fusti di patate	14,00

PESI DELLE CENERI E DEL CARBONATO DI POTASSA FORNITI DA 100 PARTI DI LEGNO.

Abete	3,40	ceneri	0,45	potassa	Olmo	25,50	ceneri 3,90 potassa
Faggio	5,00	—	1,27	—	Salice	28,00	— 2,85 —
Frassino	12,20	—	0,74	—	Vite	34,00	— 5,50 —
Quercia	13,50	—	1,50	—	Felce	36,40	— 4,25 —

L'incenerazione dei grandi vegetali legnosi e delle piante erbacee selvatiche è il metodo il più antico e il più generale.

Nei paesi tuttora poco abitati, dove abbondano i boschi o che sono coperti d'immense steppe ricche di piante selvatiche, quali l'America del Nord, la Svezia, talune parti della Germania, la Toscana, la Russia, la Polonia, si scavano nella terra grandi fosse dove si ammucchiano le piante e gli alberi segati che si vogliono abbruciare. Si ha cura di non accatastare troppe grandi masse ad un tempo e di spogliarle prima di tutte le terre che vi sono aderenti. Si dà fuoco al mucchio, e si alimenta il focolare di mano in mano conforme il bisogno, invigilando che l'incenerazione sia completa in tutte le parti.

Finita l'operazione, si passano le ceneri attraverso un vaglio per separarne le materie soltanto carbonizzate, e si sottopongono a tre successivi lavacri in tini disposti in fila. La prima lisciva è molto ricca, e vien messa a evaporare. La seconda più debole, è arricchita di materie saline per mezzo del suo passaggio sopra ceneri nuove. La terza, anche meno carica, passa sopra ceneri già lavate una prima volta, e finisce per acquistare la densità voluta, 15° comunemente, filtrando sopra ceneri nuove.

Le liscive sufficientemente concentrate sono messe a evaporare in caldaje piatte di lamiera, sinchè sieno arrivate alla consistenza del miele; a questo punto le si travasano in una caldaja di ghisa ove si scaldano, agitando continuamente, sino a completa essiccazione.

La materia è ridotta allora a quello stato che dicesi *salino;* essa è colorita in bruno dalle materie organiche e contiene tuttora una forte dose di

acqua. Cento chilogrammi di buone ceneri danno, in media, dieci chilogrammi di salino. Questa *salino* è convertita in *potassa* propriamente detta mediante una calcinazione al rosso cupo in un forno a riverbero (fig. 126) a due focolari laterali, e con camino di richiamo posto al di sopra e davanti all'apertura. I focolari non penetrano che sino ai due terzi della profondità di quel forno. Lo si scalda con legna minuta; le fiamme arrivano sotto la vôlta per uscirne davanti e montare nel camino. Il salino è disteso in strato uguale sopra il pavimento del forno *a*. Vi si aggiunge talvolta un po' di polvere di carbone per ridurre a carbonato le porzioni di potassa caustica che contiene tuttora. Si agevola l'accesso dell'aria per mezzo di una agitazione frequente con un riavolo, e si regola il fuoco in modo da evitare la fusione. Quando tutta l'acqua si è sprigionata, la materia organica brucia alla superficie dei pezzi che poco dopo diventano bianchi. Occorrono circa sei ore di una calcinazione condotta con lentezza per rendere la massa ben bianca, asciutta e granulare. La si toglie dal forno per mezzo di rastrelli di ferro, e la si chiude tuttora calda in caratelli per preservarla dalla umidità atmosferica.

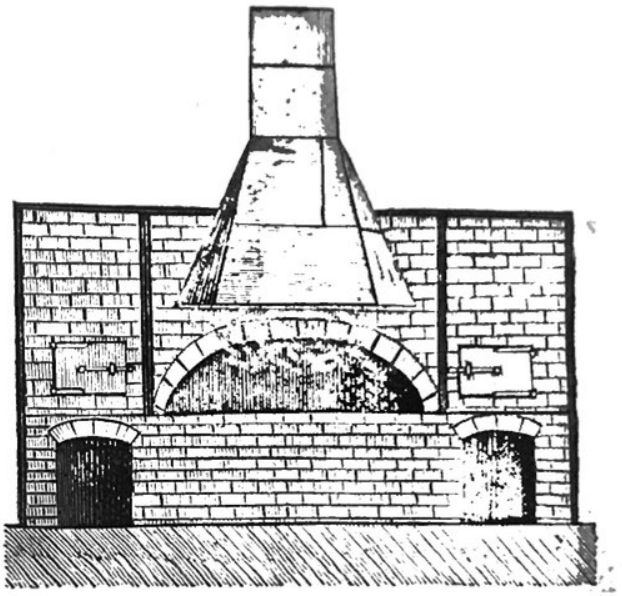


Fig. 126. — Forno di potassa.

Le più belle potasse sono perfettamente bianche; si dà loro il nome di *perlassa*, da una espressione inglese *pearl-ashes*, che significa *ceneri perlate*. Queste qualità ci vengono di solito dall'America; ma, il più delle volte, le potasse sono colorate, almeno parzialmente, in turchino verdastro, in rosso, in giallo, da un poco d'ossido di ferro e di manganese, ed ogni specie ha, per così dire, la sua tinta speciale, che forma uno dei suoi caratteri distintivi atto a farne conoscere l'origine; ma è nullo affatto per apprezzarne la qualità, la quale non può essere valutata con precisione che con mezzi chimici.

Nel mezzogiorno della Francia, si ottiene una specie di potassa, che porta i nomi speciali di *sal di guado* o di *ceneri di feccia*, col convertire in carbonato di potassa per mezzo del calore il bitartrato che si trova nelle fecce del vino. Queste fecce, messe a sgocciolare in calze di lana (fig. 127), sono quindi sottomesse ad una pressione graduata e convertite in panelli schiacciati che si lasciano asciugare all'aria e che si incenerano sopra un suolo ben battuto cinto da un muricciuolo di mattoni a secco. In questa guisa si ottengono masse leggiere, rigonfie e porose, di un bianco grigiastro, che si mettono in commercio: 6000 chilogrammi di fecce secche danno 1000 chilogrammi di ceneri, e queste forniscono 500 chilogrammi di potassa o di *ceneri di feccia*.

Per l'addietro non si adoperavano che le fecce di vino; ma al presente si fanno concorrere alla preparazione i fondigli, i semi di uva, i tralci di vite;

laonde il prodotto attuale è meno ricco di potassa; tanto più che vi si aggiunge di solito, fraudolentemente, della sabbia o del mattone. La buona cenere di feccia si scioglie nell'acqua lasciando tutt'al più 1/16 di residuo, che consiste in carbonato e solfato di calce.

Nei dipartimenti del Nord e del Passo di Calais, dove la fabbricazione dello zucchero di barbabietole è sì largamente sviluppata, Dubrunfaut ha introdotto, circa trent'anni or sono, un'industria nuova che ha dato del valore alle melasse esaurite di zucchero cristallizzabile, convertendole in due prodotti importanti: *alcool* e *potassa*.

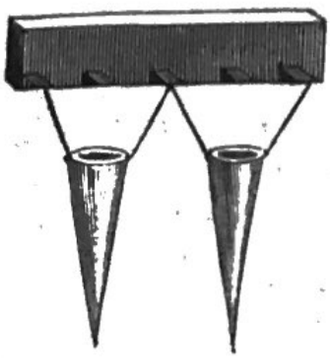


Fig. 127.
SGOCCIOLATURE DELLE FECCE DI VINO.

I residui della distillazione, nei quali si trovano tutti i composti salini che la barbabietola aveva attinti nel suolo durante il corso della sua vegetazione, e che nelle officine sono dette *vinacce*, forniscono da 10 a 12 per 100 di un salino ricchissimo in alcali. Ecco come si trattano.

Si fanno evaporare sino a consistenza di siroppo, sia in caldaje di lamiera con fondo convesso, sia in tinozze di legno munite di serpentini di rame che ricevono del vapore surriscaldato. Il siroppo è quindi elevato in una vasca collocata al disopra di un forno a riverbero (fig. 128), disposta internamente come le *bastrenghe* che servono per la fabbricazione del solfato di soda. Il liquido sgorga dalla vasca per un condotto verticale che attraversa la vôlta e va a cadere nel primo scompartimento, dove si concentra e diventa pastoso; di lì, mediante un riavolo, l'operajo fa passare la materia nello scompartimento il più vicino al focolare, dove si compie l'essiccamento e dove incomincia la distruzione delle materie organiche.

Quando la fiamma e l'odore infetto che accompagnano quella distruzione cessano di apparire, si leva la massa dal forno, la si dispone a mucchietti in una stanza bene arieggiata, e la si abbandona a sè stessa. La combustione delle parti organiche si compie, e restano pezzi più o meno porosi e leggieri, di un grigio cinereo o nerastro: questo è il *salino greggio di barbabietola* del commercio.

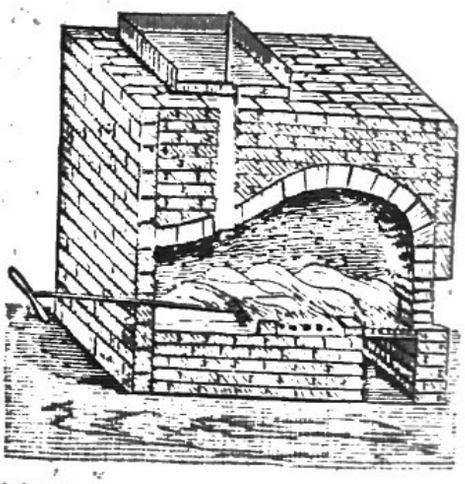


Fig. 128.
CALCINAZIONE DELLE VINACCE.

Il valore di questo prodotto segue comunemente il corso della potassa; esso si vende proporzionalmente al suo titolo alcalimetrico, e, in generale, dai 25 ai 30 franchi ogni 100 chilogrammi, con un titolo di 40 gradi. È igrometrico. Contiene più o meno di materie insolubili.

La loro composizione varia singolarmente, poichè si devono ritrovare nel salino, in natura o modificati dalla combustione, tutti i sali alcalini solubili della barbabietola, della calce, del nero animale, del latte o del sangue impiegati nelle fabbriche dello zucchero. Le cure del produttore possono ridurre la proporzione del residuo insolubile a 10 per 100; le sue negligenze possono elevarla a 30 per 100; facendovi apparire delle ceneri, della creta, del solfato di calce, ecc.

Il grado di umidità può modificarsi secondo le condizioni di magazzinag-

gio. La quantità stessa di soda è lungi dal trovarsi in un rapporto costante con la potassa; la si vede nei salini normali del circondario di Valenciennes nel rapporto di 46 a 100; altrove, essa diventa tavolta predominante.

Tranne durante i freddi dell' inverno, i fabbricanti di saponi teneri uti-

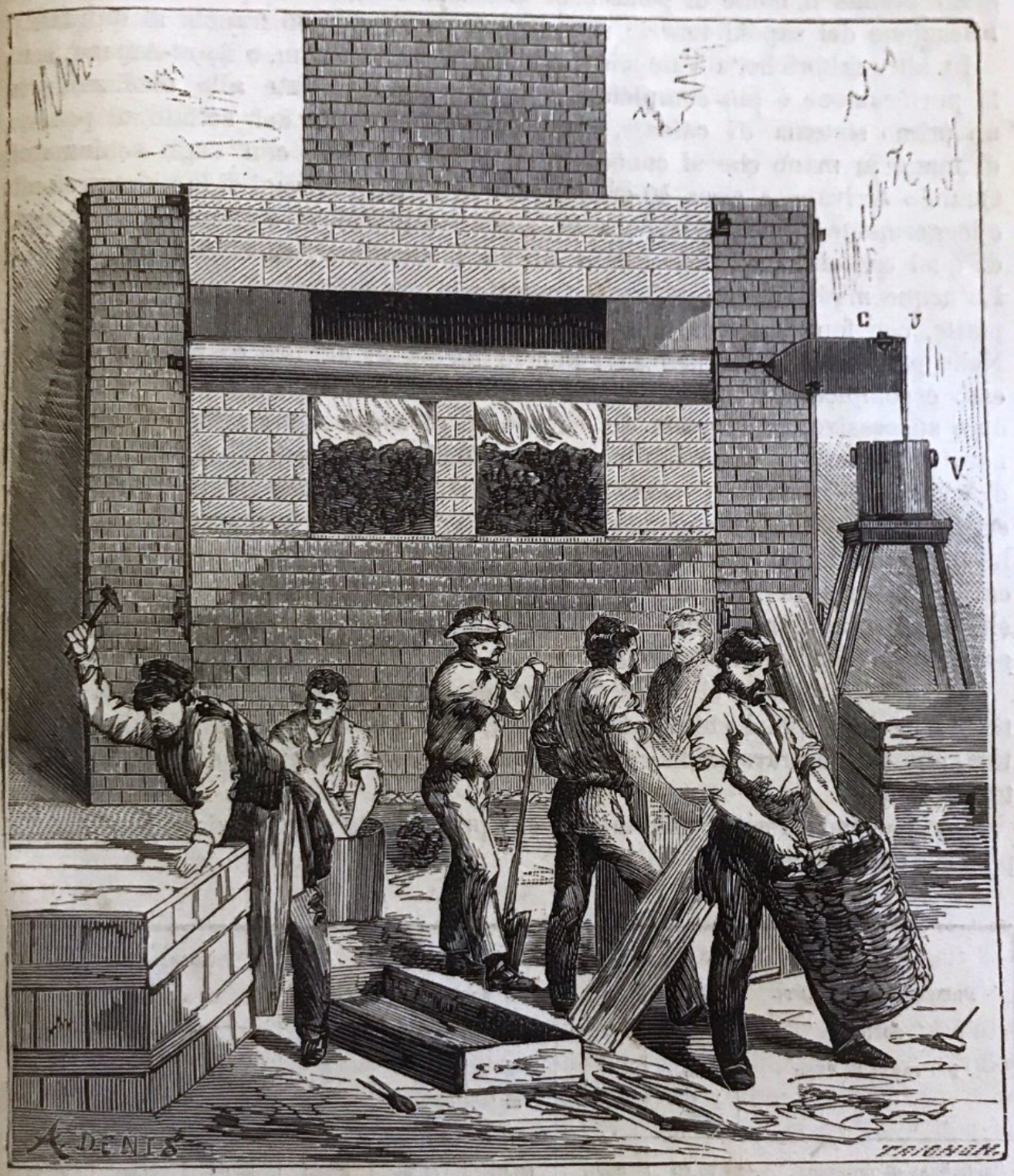


Fig. 129. — Estrazione in grande del sodio col metodo di Sainte-Claire-Deville.

lizzano le liscive del salino greggio. Scelgono di preferenza i salini esenti da solfuro, il quale comunicherebbe ai loro prodotti un odore ripugnante. Nella maggior parte delle industrie, dove la potassa è uno degli elementi del lavoro, non si adoperano gli alcali della barbabietola che dopo la loro epurazione.

Talvolta si sta paghi a sottometterli a lavande metodiche in guisa da ottenere liquidi concentrati il più che è possibile, e questi liquidi si fanno evaporare a siccità in caldaje di lamiera. La materia che si ottiene in tal guisa è di un colore bianco grigiastro, col titolo di 55 a 60 gradi. In questo stato prende il nome di *potassa di melassa,* e viene adoperata per la fabbricazione dei saponi teneri; si vende dagli 80 agli 85 franchi al quintale.

In altre fabbriche, a Valenciennes, a Lilla, a Corbehem, a Saint-Amand, ecc., la purificazione è più completa. Le liscive sono portate alla ebollizione in un primo sistema di caldaje, dove esse depositano del solfato di potassa di mano in mano che si concentrano; si leva il sale con degli schiumatoi. Quando arrivano a circa 40 gradi, si fanno scolare in vasi di lamiera profondi e leggermente conici. In capo a tre o quattro giorni, si è formato sulle pareti di quei cristallizzatoi uno strato di 5 a 6 centimetri di cloruro di potassio. Le acque madri decantate sono condotte in un secondo sistema di caldaje piatte, con fondo convesso, a smaltitoi, dove sono mantenute in ebollizione. Nelle prime caldaje, si deposita ancora un po' di cloruro di potassio, perchè esso è completamente insolubile nei carbonati alcalini concentrati. Nelle caldaje successive, si deposita del carbonato di soda, meno solubile del carbonato di potassa; perchè alla temperatura della ebollizione, il carbonato doppio di soda e di potassa ($NaO,CO^2 + KO,CO^2 + 12HO$) che prende origine per cristallizzazione alla temperatura ordinaria, non può formarsi. Continuando la concentrazione, il carbonato di potassa arriva completamente spoglio di carbonato di soda nelle ultime caldaje. Allora lo si scalda al rosso per essiccarlo e granularlo. Dopo ciò lo si mette in commercio sotto il nome di *potassa raffinata di barbabietole.*

Con questo metodo si viene dunque ad isolare il solfato, il cloruro, ad ottenere la soda quasi chimicamente pura, e la potassa a un grado di purezza tale, che può entrare nella composizione del cristallo quasi senza precedente trattamento.

Ecco, secondo Pesier, una tabella che presenta la composizione media delle potasse commerciali.

Principii costituenti sopra 100 parti in peso	Potassa di Toscana	Potassa di Russia	Potassa d'America		Potassa dei Vosgi	Potassa di melassa di barbabietole		
			Rossa	Perlassa		Salino greggio	Potassa comune depurata	Potassa raffinata
Carbonato di potassa . . .	74,10	69,61	68,04	71,38	38,63	35,00	53,00	95,24
Carbonato di soda	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17	16,00	23,17	2,12
Solfato di soda	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	5,00	2,98	0,70
Cloruro di potassio.	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	17,00	19,69	1,70
Acqua e sostanze insolubili	8,47	10,10	2,64	8,29	9,20	27,00	0,26	0,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,10	100,00

Questa tabella mette in evidenza un fatto annunziato implicitamente da Descroizilles e da Berthier nelle loro analisi di ceneri, cioè che tutte le po-

tasse, niuna eccettuata, contengono una certa quantità di soda, che va da 6 millesimi a 5 centesimi. Talune ne contengono anche sino a 24 per 100. La presenza di questa base nelle potasse si spiega facilmente mediante l'esistenza nel suolo di sali sodici in dosi ragguardevoli.

Alcalimetria. — Le parti alcaline, essendo le sole utili al lavandajo, al tintore, al saponajo, ecc., e il valore commerciale delle diverse specie di potassa essendo, a cose uguali, in ragione diretta delle quantità reali d'alcali puro che esse contengono, si è cercato in addietro di trovare i mezzi di determinare facilmente le quantità ch'esse ne contengono, e ciò per istabilire il loro valore relativo e poter proporzionare la quantità che si deve adoperare di ciascuna di esse alla natura delle materie sulle quali si vuole che esercitino la loro azione.

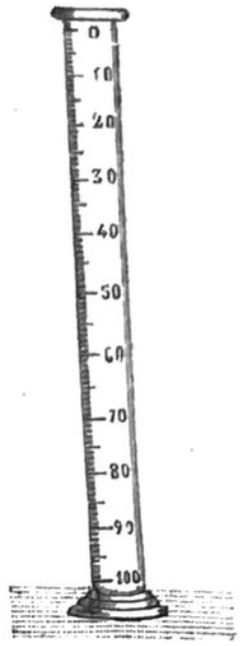


Fig. 130.
ALCALIMETRO.

Questo problema è stato sciolto da Vauquelin. Fu lui che, nel 1801, ebbe ricorso agli acidi, come il mezzo il più preciso ed il più alla portata dei commercianti e industriali, per riconoscere il valore intrinseco della potassa. Più tardi, nel 1804, Descroizilles, di Rouen, guidato dagli studi di Vauquelin, imaginò uno strumento speciale, che è stato adottato sotto il nome di *alcalimetro*, e che può venir considerato come una delle più utili applicazioni della chimica ai bisogni del commercio e dell'industria.

Si dà il nome di *alcalimetria* al saggio degli alcali per mezzo di questo metodo, che risparmia di ricorrere ad un'analisi completa, la quale, d'altra parte, sarebbe molto difficile e lunghissima.

L'*alcalimetro* è fondato sul principio che le diverse quantità di alcali puro o ridotto a carbonato che contengono le potasse del commercio stanno in proporzione delle quantità di acido che esse esigono per la loro saturazione.

Fig. 131.
CARAFFA DI MISURA.

L'istrumento consiste in un tubo di vetro (fig. 130) alto $0^m,25$ su $0^m,02$ di diametro interno, poggiato sopra una base, in guisa da poter reggersi verticalmente; il suo lembo superiore è rovesciato e spalmato di un leggiero strato di cera, per evitare l'aderenza dei liquidi. Questo tubo è graduato, partendo dalla cima, in cento parti o gradi, ciascuno dei quali contiene un mezzo grammo di acqua distillata e rappresenta una capacità di un mezzo millimetro cubo. Si empie questo tubo sino allo zero d'un liquore acido che porta il nome di *liquore alcalimetrico*, e che si prepara nel modo seguente.

In una caraffa (fig. 131) che contenga un litro sin a un tratto inciso nel collo, si versa circa un mezzo litro di acqua distillata; poi vi si aggiungono a poco a poco 100 grammi d'acido solforico puro e che segni bene 66 gradi; s'imprime alla caraffa un moto giratorio, per ben mescolare l'acido all'acqua. Si risciacqua più volte il vaso che conteneva l'acido sino al tratto inciso, si agita per rendere il liquido omogeneo, e lo si lascia tornare alla temperatura circostante; allora con dell'acqua si ristabilisce il livello che si era abbassato al di sotto del tratto, per conseguenza del raffredda-

mento. Quel *liquido di prova*, che segna 9° all'areometro, dev'essere conservato in una bottiglia tappata allo smeriglio.

Saggio delle potasse. — Per *titolare* una potassa si opera come segue. Prendiamo, ad esempio il *salino greggio di barbabietole* come quello che richiede maggiori cure nelle manipolazioni. Si preleva dapprima sulla massa totale un campione comune che si riduce in polvere fina il più che è possibile senza lasciar residuo. Se ne pesano 10 grammi che si mettono in un mortajo di porcellana o di cristallo, vi si versano sopra da 40 a 50 centilitri d'acqua distillata e si stritola la materia col pestello. Si lascia a contatto per cinque ore, per una potassa poco cotta, porosa e che si lisciva facilmente; per dodici ore, per una potassa molto cotta. Allora si aggiungono 20 in 25 centilitri di acqua, si macina di nuovo per metter tutto in sospensione, e, dopo una mezz'ora si decanta la parte chiara sopra un piccolissimo filtro di carta (fig. 132). Si rimettono 20 in 25 centilitri d'acqua nel residuo; si macina, si decanta in capo ad una mezz'ora, e si continua in tal guisa sinchè vi sieno dai 120 ai 130 centilitri di liquido filtrato.

Allora si aggiunge un po' d'acqua al residuo e si decanta sul filtro facendovi passare a poco a poco la polvere insolubile; si lava il mortajo ed il pestello con la nuova acqua sinchè tutto sia riunito nel filtro e che si siano ottenuti 200 centilitri di soluzione chiara. Si mescolano accuratamente tutti gli strati del liquido riunito nel vaso, campanella o caraffa che sosteneva l'imbuto, capovolgendo più volte il vaso, di cui si solleva il fondo con una mano, mentre si applica fortemente il palmo dell'altra mano sull'apertura; si prelevano sulla massa, mediante una pipetta verificata, 100 centilitri della soluzione che contengono esattamente la metà dei 10 grammi di potassa, vale a dire 5 grammi. Su questa porzione di liquido si opera la saturazione mediante il *liquido di prova.*

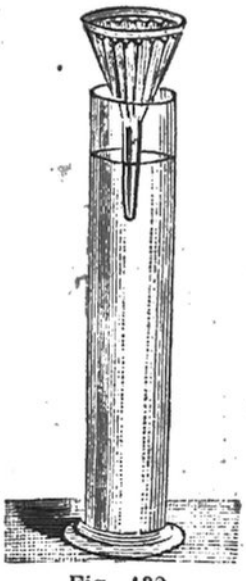


Fig. 132.
ESPERIMENTO DELL'ACQUA DI POTASSA.

A tal uopo, si introduce quella porzione di liquido alcalino in un piccolo pallone; lo si scalda sino alla ebullizione dopo averlo leggermente colorato in azzurro mediante la tintura di tornasole, e vi si lascia cadere goccia a goccia l'acido normale dell'alcalimetro. L'acido carbonico si sprigiona con effervescenza; trascinato dal vapore acqueo, e di mano in mano che l'effervescenza diminuisce, si aggiunge il liquore di prova con maggior precauzione.

È facile riconoscere che la saturazione è terminata quando il colore del liquido del pallone passa istantaneamente dall'azzurro al *rosso pelle di cipolla*. Allora si rimette l'alcalimetro nella sua posizione verticale, e si osserva sulla scala graduale il livello del liquido di prova che resta nel tubo; la divisione alla quale esso corrisponde indica il *grado alcalimetrico* della potassa sottoposta al saggio. Siccome ogni grado dell'alcalimetro, che contiene un mezzo centimetro cubo del liquore di prova, contiene per ciò appunto un mezzo decigrammo od un decimo del suo peso d'acido solforico a 66°, e siccome la saturazione è effettuata su 100 centimetri cubi di soluzione che contengono 5 grammi o 100 mezzi centigrammi di potassa, ne risulta che ogni grado dell'alcalimetro contiene in acido solforico un centesimo del peso della potassa.

Quando dunque si trova che una potassa esige, per la sua neutralizzazione, 60 divisioni o gradi di liquido alcalimetrico, ciò indica ch'essa satura 60/100 d'acido solforico a 66°. Allora si dice che essa segna 60 gradi alcalimetrici.

Se ora si vuol sapere quale quantità di alcali caustico o carbonato esistente ne 5 grammi di potassa esaminata siano rappresentati da quei 60 gradi alcalimetrici, è sufficiente moltiplicare quei gradi per $0^{gr},048$ o per $0^{gr},0707$, poichè ad ogni

grado dell'alcalimetro corrispondono 0 ,048 di potassa pura ossia 0gr,0707 di carbonato di potassa.

Si ha dunque, per una potassa che segna 60 gradi alcalimetrici:

$60° \times 0^{gr},048 = 2^{gr},880$ di potassa pura o per 100 57,60
$60° \times 0^{gr},0707 = 4^{gr},242$ di carbonato di potassa. 84,84

Questo metodo richiede un piccolo calcolo per far conoscere la ricchezza assoluta in alcali od in carbonato di una potassa del commercio e, sotto questo rapporto, era utile perfezionarlo.

È quello che ha fatto Gay-Lussac nel 1828. La innovazione più notevole che abbia introdotto quell'illustre scienziato nel metodo di Descroizilles consiste nel sostituire, al peso di 5 grammi presi arbitrariamente da quest'ultimo per la potassa, quello di 4gr,8, che rappresenta la porzione di alcali puro che si può esattamente saturare con 5 grammi di acido solforico a 66°, quantità che forma come l'unità del liquido alcalimetrico; se dunque la potassa sottoposta al saggio fosse assolutamente pura, essa assorbirebbe completamente le 100 parti di liquido contenute nell'alcalimetro, e se essa contenesse 20 per 100 di materie estranee, la saturazione non ne esigerebbe che 80 parti.

Il titolo della potassa, in tal caso, fa conoscere immediatamente la dose d'alcali puro che essa contiene. D'onde risulta che una potassa qualunque, provata sotto il peso di 4gr,8, conterrà per ogni quintale metrico, tanti chilogrammi di potassa pura quanti sono i centesimi d'acido che essa saturerà, e quel numero di chilogrammi esprimerà il suo *titolo ponderale*.

Sotto questo riguardo, il metodo di Gay-Lussac è molto superiore a quello di Descroizilles. Tuttavia, per renderlo anche più preciso, Gay-Lussac ha consigliato varie precauzioni che giova indicare.

Per esempio, invece di pesare 4gr,8 di potassa, se ne pesa dieci volte di più, vale a dire 48 grammi, che si fanno sciogliere nell'acqua in guisa che il volume della soluzione sia di un mezzo litro o di 500 centimetri cubi. Il decimo di quel volume conterrà 4gr,8, quantità che, come l'ho già detto, è appunto quella che deve saturare i 5 grammi di acido solforico o i 100 gradi del liquido di prova, quando la potassa è assolutamente pura.

Fig. 133. ALCALIMETRO DI GAY-LUSSAC.

Per fare comodamente la soluzione della potassa, si fa uso di una campanella a piede, che contiene un mezzo litro di acqua sino a un tratto circolare tracciato prima sul vetro. Si versano nella campanella i 48 grammi di potassa; si aggiunge dell'acqua; si agita con un tubo di vetro, e quando la soluzione è effettuata, si completa il volume di mezzo litro ch'essa deve avere, mescolando bene tutti gli strati del liquido, perchè abbiano la medesima ricchezza in alcali. Allora si prelevano 50 centimetri cubi del liquido, per mezzo di una pipetta e quella misura rappresenta esattamente 4gr,8 di potassa. È sovr'esso che si procede per mezzo del liquido di prova, come precedentemente si è detto.

Gay-Lussac ha surrogato l'alcalimetro a piede di Descroizilles mediante una boccetta di cristallo (fig. 133), divisa anch'essa in 100 parti o 100 mezzi-centimetri cubi, alla quale si trova adattato un tubo sottilissimo, leggermente ricurvo verso la cima, che serve a fare scorrere fuori dello strumento il liquido di prova. Il becco di quel tubo è spalmato di un leggiero strato di sego o di cera. Tutte le gocce che escono da quel tubo, essendo sensibil-

mente della stessa grossezza; si può suddividere facilmente ogni divisione in altrettanti parti quante sono le gocce ch'essa conterrà. Si trova che occorrono da 6 a 10 gocce, secondo il diametro del becco, per fare una divisione. È un mezzo d'introdurre ancora maggior precisione nel saggio.

Ecco i titoli *alcalimetrici* e *ponderali* di varie specie di potassa del commercio, con la quantità d'alcali puro e carbonato corrispondenti a quei titoli:

	Titolo alcalimetrico secondo Descroizilles	Titolo ponderale secondo Gay-Lussac	Potassa pura su 100 parti	Carbonato di potassa su 100 parti
Potassa rossa d'America	50° a 63°	48° a 60°,5	57°,15 a 72°	78°,40 a 88°,9
Potassa perlassa d'America	35 a 60	33 ,6 a 57 ,6	39 ,88 a 68 ,45	49 ,13 a 54 ,4
Potassa di Russia	54 a 58	51 ,84 a 55 ,68	61 ,3 a 66	75 ,5 a 81 ,4
Potassa di Toscana	50 a 63	48 a 60 ,5	57 ,15 a 72	70 ,4 a 88 ,7
Potassa di Vosgi	40 a 45	38 ,4 a 43 ,2	45 ,0 a 51	56 ,47 a 63 ,1
Ceneri	30 a 50	28 ,8 a 48	33 ,9 a 57 ,15	41 ,8 a 70 ,4
Salino greggio di barbabietole	34 a 50	32 ,64 a 48	38 ,7 a 57 15	47 ,67 a 70 ,4
Potassa di barbabietole depurata ordinaria	56 a 60	53 ,76 a 57 ,6	63 ,69 a 68 ,45	78 ,47 a 84
Potassa di barbabietola raffinata	69 a 70	66 ,24 a 67 ,2	78 ,6 a 80 ,3	97 ,5 a 98 ,5

In generale, le potasse d'America sono caustiche; le altre sono carbonate.

Solfato di potassa ($KO,SO^3 = 87,2$). — Il *solfato di potassa* è incoloro, esso cristallizza in dodecaedri triangolari isosceli, translucidi, anidri e durissimi, ovvero in aghi trasparenti molto meno duri e che contengono un equivalente di acqua. Questo sale esiste in piccole quantità nell'acqua di mare; le piante marine ne assorbono molto e la maggior parte di quello che si trova in Francia proviene dalle ceneri di fuchi e dalla purificazione delle potasse. Gli usi del *solfato di potassa* consistono nella fabbricazione della *potassa* e in quella dell'*allume potassico*. La fabbricazione del *salnitro* ne consuma grandi quantità; finalmente, la medicina ne fa talvolta uso, principalmente come leggiero purgante, e come fondente sotto il nome di *sale febbrifico di Silvio*.

Azotato di potassa ($KO,AzO^5 = 101,2$; *densità* $= 1,933$). — Questo sale è chiamato anche *nitro, salnistro*, nel commercio, o *nitrato potassico*. Era conosciuto dagli antichi che lo trovavano bell' e formato in Egitto; lo si trova pure in grandi quantità alle Indie orientali, a Ceylan, nell'America meridionale, in alcune contrade d'Europa e sopratutto in Spagna. In Francia, se ne forma in alcune spiagge cretose esposte a mezzogiorno. Nei paesi caldi, comparisce alla superficie del suolo, durante il periodo di siccità che succede alla stagione delle piogge; la terra, dapprima nera ed umida, diventa bianca e pulverulenta; sembra nascosta sotto la neve. Ove si spazzi il terreno e che la siccità continui, si vede in breve tempo comparire un nuovo raccolto. Nelle regioni temperate, il salnitro si forma sul suolo e sui muri dei luoghi umidi, nelle cantine, nelle scuderie e nelle stalle.

L'*azotato di potassa* ha un sapore fresco, un poco amaro; è fusibile a $+300°$; al di là, perde una parte del suo ossigeno e si cambia in *azotito*,

$$KO,AzO^5 = KO,AzO^3 + O^2.$$

È inalterabile all'aria e non ne attira l'umidità che allorquando ne è saturo; è estremamente solubile nell'acqua bollente, e pochissimo a freddo. È suscettibile di cristallizzare sotto due forme incompatibili. È un corpo dimorfo; la forma ordinaria è il prisma esagonale, che termina con una punta a sei facce e i cui cristalli sono sempre scannellati; l'altra sua forma è quella di un romboedro.

L'*azotato di potassa* perde molto facilmente l'ossigeno del suo acido, perciò, sotto l'influenza del calore, è uno dei corpi i più ossidanti; e gettato sui carboni ardenti conflagra, cioè abbrucia fondendosi.

Per procurarsi il *salnitro* contenuto in taluni materiali, si incomincia col frantumarli grossolanamente, si passano al graticcio, poi si collocano, con o senza mescolanza di ceneri, entro botti sfondate soltanto da una parte od in tinelli disposti l'uno accanto all'altro, sopra un cantiere, al disopra di un canaletto che riceve le acque della liscivazione metodica alla quale si sottopongono, per iscemare la quantità d'acqua, e, al tempo stesso, le spese di evaporazione. Questi materiali contengono in media 40 chilogrammi di nitro per ogni metro cubo. Per inumidire completamente questa massa, fa mestieri aggiungervi 500 litri di acqua, quantità molto più considerevole di quel che non occorra per sciogliere il nitro. Dopo 12 ore di contatto, si sturano le piccole aperture che sono praticate in fondo per far sgorgare il liquido nei canaletti; ne passa in tal guisa soltanto la metà, vale a dire 250 litri, che contengono la metà del *nitro*, vale a dire 20 chilogrammi; allora si aggiunge una quantità d'acqua uguale a quella che è sgorgata, dopo di aver otturate le aperture per lasciare ugualmente in digestione per 12 ore, dopo le quali si fa uscire la stessa quantità d'acqua che contiene ugualmente la metà del nitro rimasto. Si ripete questa manovra per sei volte, in tal guisa si ottengono delle acque di lavanda sempre meno ricche. Le due prime acque di queste lavande sono riunite, e si versano in un altro tinello, carico di materiali nuovi per lasciar digerire ugualmente per 12 ore; quindi se ne fa sgorgare la metà; su questo tinello si versa un'altra lisciva, e poi via discorrendo. Finalmente si ottiene una lisciva che deve segnare 12° all'areometro Baumé, per essere messa alla evaporazione, che si chiama *cotta*, in grandi caldaje di rame o di ghisa (figura 134); si aggiunge alle liscive del solfato di potassa, che decompone l'azotato di calce, poi del carbonato di potassa, che decompone l'azotato di magnesia. Si mantiene la lisciva in ebollizione, e si aggiungono continuamente nuove quantità di lisciva per mantenere la caldaja piena.

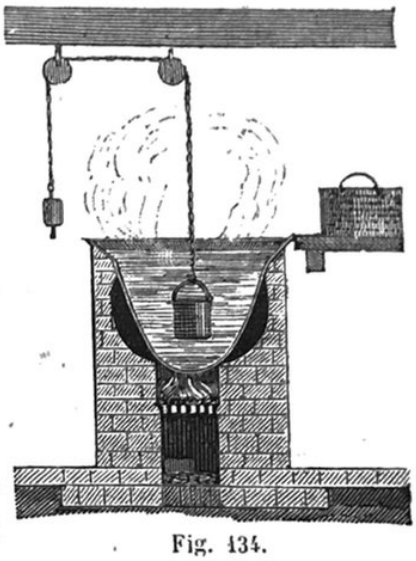


Fig. 134.
CONCENTRAZIONE DEL SALNITRO.

Durante la evaporazione, si separa del carbonato e del solfato di calce, che si traggono dietro delle materie organiche che vi si trovano sempre, e formano insieme un deposito detto *fanghi;* l'ebollizione spinge alla circonferenza superiore della caldaja le materie che ricadono in fondo e risalirebbero di continuo; ma le si ricevono in un'altra piccola caldaja, sospesa pochi

decimetri al disopra del fondo. Quando essa è piena, la si estrae per mezzo della catena che la sostiene e che passa su due carrucole: la si vuota per riempirla da capo. Non va guari che per effetto dell'ebollizione la soluzione si concentra al punto da segnare 42° all'areometro di Baumé, e allora si depositano dei cloruri di potassio e di sodio, che si levano con degli schiumatoi continuando al tempo stesso l'evaporazione.

I salnitrai riconoscono che essa è arrivata al punto conveniente, quando una goccia lasciata cadere sopra un corpo freddo si rapprende in massa cristallina; allora la soluzione segna 45°. Si ferma il fuoco, e si lascia riposare la lisciva per dodici ore perchè essa si chiarifichi lasciando depositare i fanghi che restano, nonchè i cloruri che si sono cristallizzati; poi la si fa colare nei cristallizzatoi di rame; in capo a qualche tempo, il raffreddamento determina la cristallizzazione che si turba agitanto con riavoli di legno.

In tal guisa si impedisce ai cristalli di prendere dell'ingrossamento, ed il *salnitro* è completamente cristallizzato sotto forma di prismi slegati, che si mettono a sgocciolare per separare l'*acqua madre* che è tuttora satura di nitrato. Il sale è indicato sotto il nome di *salnitro greggio* o di *nitro di prima cotta*.

Questo *nitro* non può essere raffinato dai salnitrai, che sono obbligati a consegnarlo all'*Amministrazione delle polveri e salnitri*, la quale lo paga secondo il suo titolo, vale a dire a norma della quantità d'*azotato di potassa* che contiene. La raffinatura è fondata sulla enorme differenza di solubilità del *salnitro* a caldo e a freddo, mentre i *cloruri* che vi si trovano mescolati, sono quasi altrettanto solubili a freddo che a caldo. Si scioglie quel *salnitro* nel quinto del suo peso di acqua bollente. La maggior parte del sale marino e del cloruro di potassio resta in fondo alla caldaja; la si leva con dei rastrelli. Si diluisce quindi il liquido con un poco d'acqua, e lo si chiarifica aggiungendovi colla forte, che fa risalire tutte le impurità alla superficie in forma di schiuma. Queste si levano di mano in mano, e, quando la chiarificazione è completa, si smorza il fuoco; si lascia posare il liquido, poi lo si travasa in cristallizzatoi larghissimi, dove si agita continuamente, in guisa da impedire la formazione di grossi cristalli che imprigionerebbero dell'acqua madre e, per conseguenza, un po' di cloruro. Il sale, sgocciolato che sia, subisce un' ultima operazione: lo si mette in casse munite di un doppio fondo bucherellato, e, dopo di averlo ammucchiato, lo si bagna con acqua saturata a freddo d'azotato di potassa pura; quell'acqua non può più sciogliere il nitro; essa scioglie e trascina seco i cloruri. In tal guisa si riduce il salnitro a non contenere che due millesimi di sali estranei. L'essiccamento del salnitro raffinato si fa nei forni che servono alla raffinatura.

L'*azotato di potassa* serviva un tempo in gran quantità per la fabbricazione dell'acido solforico e dell'acido azotico; ma questo metodo è attualmente abbandonato; si sostituisce all'*azotato di potassa* l'*azotato di soda*, molto più economico. Si adopera talvolta in medicina, come diuretico e rinfrescante; esso è purgativo nella dose di 15 a 30 grammi; in dose più forte, è velenoso. Ma, di tutti gli usi dell'*azotato di potassa*, il più importante è la fabbricazione della *polvere da sparo*.

Polvere. — La *polvere* è sempre una mescolanza d'*azotato di potassa*, di *solfo* e di *carbone di legno*, che, in virtù dell'azione di una temperatura elevata, dà una quantità considerevole di gas. Il solfo è destinato ad aumentare l'infiammabilità della mescolanza; il carbone, a produrre dell'acido carbonico;

Fig. 135. — Apparecchio Soubeiran, per la preparazione del bicarbonato di soda.

il salnitro, a determinare la combustione al riparo dell'aria per mezzo dell'ossigeno che l'acido azotico cede al solfo ed al carbone; esso contribuisce, inoltre, all'effetto balistico per mezzo del suo azoto che diventa libero.

La scoperta e l'uso della *polvere* sono più antichi che generalmente non si creda. I Chinesi, gl'Indiani e i Mongoli conoscevano, sino dai tempi più re-

moti, diverse mescolanze combustibili di nafte, di sostanze grasse e resinose, di catrame, d'olii, di carbone, di solfo, di salnitro che applicavano agli usi della guerra, ed anche i petardi, i razzi, le lancie di fuoco, i serpentelli, i soli giranti ed altri fuochi artificiali. Soltanto nel secolo VII queste mescolanze incendiarie furono introdotte in Europa. Callinico, architetto d'Eliopoli, che aveva imparato a conoscere quelle sostanze in Asia, le portò ai Greci del Basso Impero nel 673, sotto il nome di *fuoco greco*. Quella composizione non era formata che di sostanze grasse e resinose, di solfo, di succhi disseccati di talune piante e di metalli ridotti in polvere; la si lanciava in forma di razzi e di mortaletti. Fu soltanto molto tempo dopo che gli Arabi, avendo imparato ad estrarre il salnitro dalle terre dove naturalmente si forma, ebbero l'idea di aggiungerlo alle materie primitive del fuoco greco, che presero dai Chinesi, con i quali trafficavano sino dal secolo VII. Perfezionarono quelle composizioni incendiarie, le applicarono sopratutto ai combattimenti in terra, e ne estesero l'uso a tutte le armate, a tutti gli strumenti da guerra. Infine sono essi che, in realtà, scoprirono la *polvere*.

Infatti, la *polvere da cannone*, è menzionata per la prima volta in un'opera araba sulle munizioni da guerra, opera il cui autore viveva in Egitto verso il 1249, nell'epoca appunto in cui avvenne la crociata di San Luigi in quelle contrade.

Dall'Egitto, la polvere passò in Asia, poi in Spagna, dove la vediamo figurare, nel 1256, all'assedio di Niebla. Molti anni prima, Ruggero Bacone aveva, in due delle sue opere, parlato più volte della polvere, di cui descrive, sebbene esagerandoli, i risultati che se ne potrebbero ottenere. Nondimeno la composizione della polvere doveva essere conosciuta soltanto da alcuni adepti, perchè egli non la spiega che sotto il velo dell'anagramma. Anche Alberto Magno deve aver conosciuto la polvere, perchè, nella sua opera, delle *Meraviglie del Mondo*, ne nomina gli elementi costitutivi e ne indica anche le proporzioni.

È parimenti un autore arabo che, per il primo, fa menzione del cannone, adoperato all' assedio di Baza, dal re di Granata, nel 1323. Gli abitanti di Metz, sino dal 1324, avevano, in una sortita, impiegato con buoni risultati, in rasa campagna, il tiro di due cannoni. Questi stessi strumenti figurano, nel 1333, all'assedio di Puy-Guillaume, castello d'Alvernia. Gl'Inglesi non si servirono dell' artiglieria in rasa campagna che nel 1346, alla battaglia di Crécy. L' uso delle altre armi da fuoco è posteriore di molto a quello dei cannoni. L'invenzione del moschetto viene attribuita ai Tartari ed ai Mongoli sotto Tamerlano, nel 1380. L'archibugio a polvere data dall'assedio di Parma, nel 1521; la pistola, dal 1544. I Francesi inventarono il fucile a pietra nel 1630; le bombe furono impiegate dagli Italiani nel 1495 (1); le granate datano dal regno di Francesco I.

L'uso delle mine era noto agli antichi; ma la loro importanza non data realmente che dalla invenzione della polvere da cannone. Una volta, la mina non era che un canale o strada sotterranea per penetrare sotto le mura di una città assediata; fu nel 1487 che incominciò l'uso di caricare le mine

(1) La bomba fu inventata dall'italiano Pandolfo Malatesta da Rimini.

colla polvere. I Genovesi assediavano allora Zerezanella, città che apparteneva ai Fiorentini; un ingegnere volle far saltare in aria il muro del castello col metterci sotto della polvere; ma l'effetto non avendo corrisposto alla sua aspettativa, quell'arte fu considerata come una chimera. Un soldato di ventura, Pietro di Navarra, vide che non ci aveva colpa l'arte, ma l'operajo. Perfezionò la nuova invenzione e ne fece uso contro i Francesi nel 1503, al castello dell'Ovo, cittadella di Napoli (fig. 122 a pag. 297). Pietro di Navarra fece saltare in aria il muro del castello per mezzo di una mina, nella quale chiuse una grande quantità di polvere. Le fu dato fuoco mediante uno *stoppino* o miccia, preparato in guisa da non produrre l'esplosione che in capo a un dato tempo che permise di allontanarsi dalla mina. L'arte di mandare in aria le persone era inventata.

Dopo quella prova, la costruzione e la infiammazione delle mine sono state portate a un grado di perfezione che allora sarebbe stato impossibile d'imaginare, e nei cui particolari non ispetta a noi l'addentrarci.

La composizione, su 100 parti in peso, delle polveri fabbricate appo le principali nazioni è riassunta nella seguente tabella:

Polvere	Nitro	Carbone	Solfo
Da caccia francese	78	12	10
Da guerra francese	75	12,5	12,5
Da mina francese	62	18	20
Da guerra del governo inglese	75	16	9
— di Dartford (Inghilterra)	75	17	8
— di Tunbridge (Inghilterra)	76	14,5	9,5
— di Hounslow (Inghilterra)	78	14	8
Per moschetti, inglese	76,5	14,5	9
Da caccia inglese	79,7	12,5	7,8
Da guerra in Austria	76	14	10
— in Prussia	75	13,5	11,5
— in Olanda	70	16	14
— in Svezia	75	16	9
— in Spagna	76,5	12,7	10,8
— in Portogallo	75,7	13,6	10,7
— in Russia	75	15	10
— in Italia	76	12	12
— negli Stati Uniti d'America	75	12,5	12,5
— in Svizzera (Basilea e Berna)	76	14	10
— in China	75,7	14,4	9,9

Preparazione. — La preparazione della polvere si riduce a un piccolo numero di operazioni semplicissime. La condizione indispensabile da soddisfare, per avere una polvere di eccellente qualità, sta nella purezza del salnitro e del solfo, sta nella natura del carbone da mescolarvi.

Polverizzazione del solfo. — Si fa scelta di solfo distillato in massa; si scarta il fiore di solfo greggio, perchè è impregnato di acidi solforoso e solforico. La sua polverizzazione si effettua entro botti di legno *A* (fig. 136), di $1^m,10$ di lunghezza e del diametro di $1^m,30$. Esse sono attraversate da un asse di ferro orizzontale *BB*, che una ruota idraulica mette in movimento; sono guarnite interamente di tasselli semicilindrici *t*, *t*, *t* nel senso della lunghezza e munite di un usciuolo *abcd* che serve per la introduzione delle materie.

In ogni botte, si introducono 50 chilogrammi di solfo in pezzi e 700 chilogrammi di pallottole di bronzo di $0^m,01$ a $0^m,02$ di diametro; si chiude l'usciuolo e si fa girare la botte con una velocità di 25 giri al minuto. Mediante questa rapida rotazione, le pallottole cozzando fra loro, polverizzano il solfo sotto i loro molteplici urti; in capo a tre ore, esso è ridotto in polvere sottilissima.

Allora si leva la porticina e le si sostituisce un telajo di legno munito di una larga tela metallica, e si fa girare lentamente la botte; le pallottole sono trattenute dalla tela, mentre la polvere di solfo passa attraverso e cade in una madia *C*. Quindi si passa quella polvere in un buratto come per la farina, per separarne le particelle di solfo non abbastanza attenuate, nonchè i granelli di sabbia che potrebbero più tardi cagionare disgrazie.

Preparazione del carbone. — Quanto al carbone, fa d'uopo che sia bene asciutto, sonoro, leggiero, friabilissimo, con frattura netta e liscia, ma non brillante; che bruci il più rapidamente possibile, non lasciando che uno scarsissimo residuo. I legni leggieri e dolci, quali quelli di ontano, di pioppo, di salice, di tiglio, ecc., sono quelli che forniscono il carbone che riunisce quelle diverse qualità al più alto grado. In Francia, per la preparazione del carbone destinato alle polveri da guerra e da caccia si fa generalmente uso del legno di ontano. Per la polvere da mina, possono servire tutti i carboni leggieri.

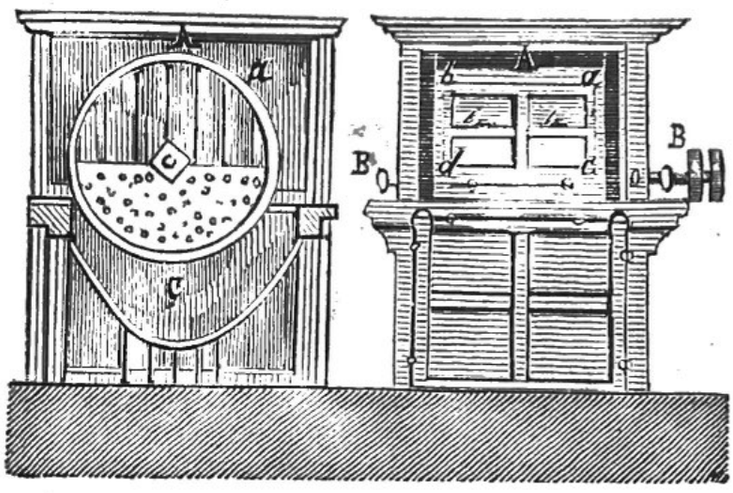


Fig. 136. — Botti mobili per la preparazione della polvere.

In tutti i casi, si scelgono di preferenza i giovani rami di cinque in sei anni; se ne separa la corteccia perch'essa dà troppa cenere, e se ne opera la carbonizzazione entro *buche*, in caldaje od in *cilindri* di ghisa.

Nelle *buche*, cavità circolari scavate nel terreno, di $1^m,50$ di diametro e profonde circa un metro, le cui pareti sono rivestite di mattoni, la combustone è lenta e fornisce del *carbone nero*, che brucia con una fiamma corta, molto chiara e senza traccia di fumo. Il prodotto in carbone è dal 18 al 20 per 100.

Nei *cilindri* (fig. 137), la combustione, o meglio la distillazione secca, è più rapida e dura 12 ore; la temperatura non raggiunge mai il rosso. Uno dei fondi dei cilindri *AA* è chiuso da un otturatore di ghisa *BB*, nel quale sono praticate quattro aperture circolari nelle quali si incastrano dei tubi di lamiera *t*, *t*. Tre di quei tubi ricevono le bacchette del legno stesso che si carbonizza e sono sempre chiuse con turaccioli; il quarto tubo *oo* riceve alla sua estremità un tubo di rame ripiegato *p*, che serve di sfogo ai gas ed ai vapori formatisi durante la operazione; questi entrano in un condotto orizzontale chiuso *C*, che li dirige nel camino centrale.

La distillazione non è in piena attività che dopo 4 o 5 ore di fuoco. Le bacchette poste nei tubi *t*, *t* sono tolte via di quando in quando, verso la fine

della operazione, per giudicare dei suoi progressi e riconoscere se il calore è ugualmente distribuito nei cilindri. Quando dal quarto tubo non esce più vapore, si chiudono i registri dei fornelli, e non si sforna che il giorno dopo.

Per la polvere da caccia, non si spinge tant'oltre la distillazione; si ottiene il cosidetto *carbone rosso;* che non contiene che dal 70 al 72 per 100 di carbonio; dunque esso contiene ancora molto ossigeno e idrogeno; più che vero carbone è legno torrefatto o *fumajolo;* 100 parti di legna secca danno circa 40 parti di quel prodotto rosso, che brucia con una lunga fiamma accompagnata da un po' di fumo. Esso fornisce una polvere molto esplosiva, che spezzerebbe le bocche da fuoco; laonde non si adopera mai questa specie di carbone per fabbricare la polvere da cannone.

Risulta dalle ricerche importantissime fatte dal signor Violette, direttore della salnitriera nazionale di Lilla, che i carboni generalmente adoperati nei polverifici sono di una ricchezza molto variabile in carbonio; che perciò la

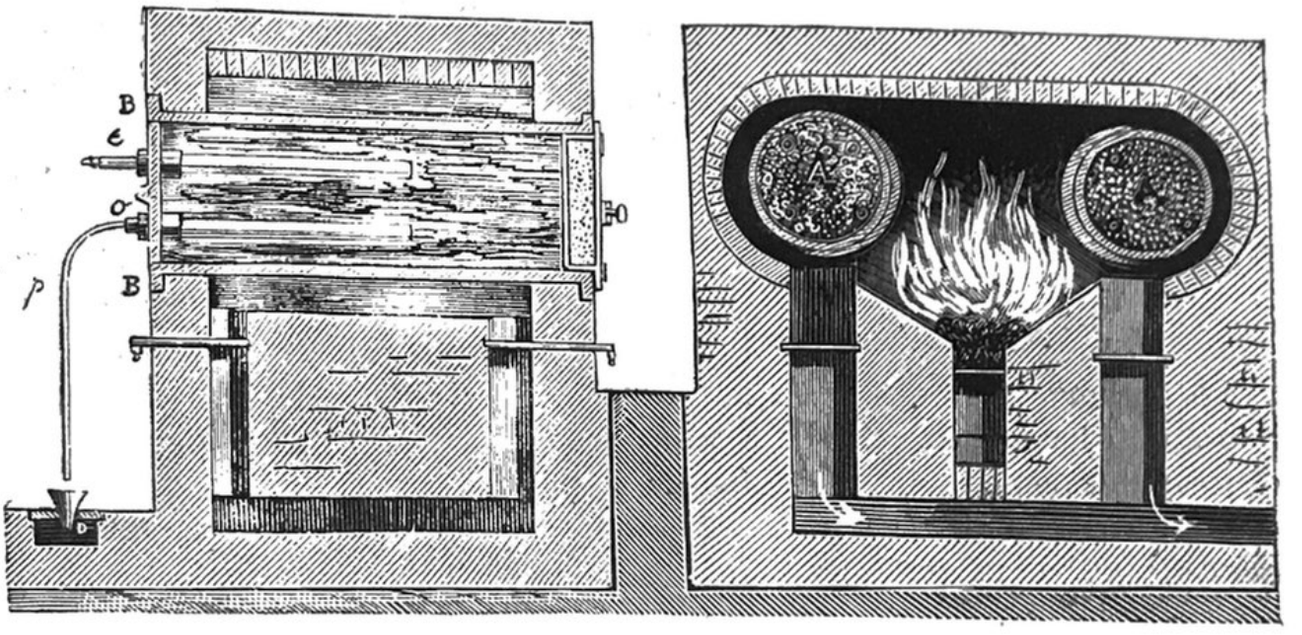


Fig. 137. — Cilindri per la carbonizzazione del carbone per polvere da guerra.

polvere non ha una potenza propulsiva uniforme; che la causa di quell'inconveniente risiede nella irregolarità della temperatura impiegata per la carbonizzazione del legno, e che l'uso del vapore d'acqua surriscaldata, per decomporlo, offre l'apprezzabile vantaggio di dare un prodotto sempre identico.

L'apparecchio imaginato dal signor Violette per la carbonizzazione del legno per mezzo del vapore d'acqua (fig. 138) si compone di tre cilindri concentrici di lamiera. La carica di legno è introdotta nel cilindro *A*, munito di buchi su tutta la sua periferia, e che trovasi nel centro del secondo cilindro interno *bb;* il terzo cilindro esterno *aa* serve d'involucro agli altri due; al disotto, si trova un serpentino di ferro *cc* torto a spirale, una estremità della quale *d* comunica con una caldaja a vapore e l'altra *e* col fondo del cilindro-involucro. Un focolare *f* alimentato con legna o coke, scalda il serpentino al grado opportuno. Un tubo di rame *g*, impiantato nel fondo del cilindro interno, lascia sfuggire il vapore, e con esso i prodotti della distillazione. — La carica di legno da carbonizzare è da 25 a 30 chilogrammi.

Il focolare essendo acceso e il serpentino scaldato a 300°, temperatura la

più conveniente per avere del carbone rosso; si apre il robinetto *r* d'ingresso del vapore; questo si slancia dalla caldaja, circola nel serpentino, vi si riscalda e penetra nel gran cilindro-involucro. Là, cammina fra i due cilindri, si introduce nel cilindro munito di buchi dalla sua parte anteriore aperta, immerge il legno, lo imbeve a poco a poco, s' insinua nei suoi pori, vi depone il calore di cui è carico, eleva in tal guisa la temperatura al segno da determinare la carbonizzazione e sfugge dal tubo di rame trascinando seco tutti i prodotti gasificati della distillazione; nell'interno non rimane alcuna traccia di catrame, tutto è portato al di fuori dal vapore, che agisce a mo' di uno stantuffo che respinge tutti i prodotti della distillazione. L' operazione dura da un' ora e mezzo a due.

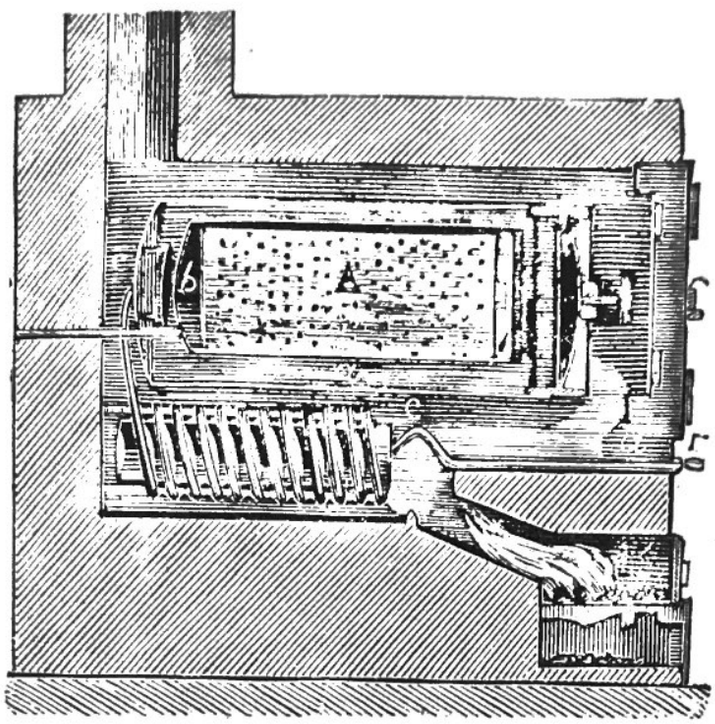


Fig. 138. — Apparecchio di Violette.

Il carbone ottenuto è di una bellissima qualità, variabile con la temperatura, vale a dire *nero*, *rosso* o *brulotto*, secondo che il calore è stato più o meno intenso, o più o meno prolungato. Non si vede mai carbone *verniciato*, vale a dire coperto di uno strato lucente di catrame seccato; carbone considerato come inferiore e che comunemente viene riservato per la polvere da mina.

L' apparecchio di Violette è impiantato nei polverificii d'Esquerdes, presso Saint-Omer, ed in quello di Saint-Chamus, presso Marsiglia. Questo metodo è pure in uso nel polverificio di Welteren, nel Belgio.

Il carbone, preparato con l' uno o l'altro dei metodi sopra indicati, è polverizzato nella guisa stessa del solfo; si riduce eziandio ad un tale stato di tenuità, che cola come olio quando lo si travasa. Siccome, in quello stato, s'infiamma talvolta spontaneamente, lo si conserva dopo l'abburattamento entro spegnitoi di latta ben chiusi, sino al momento in cui lo si pesa per mescolarlo ai due componenti della polvere.

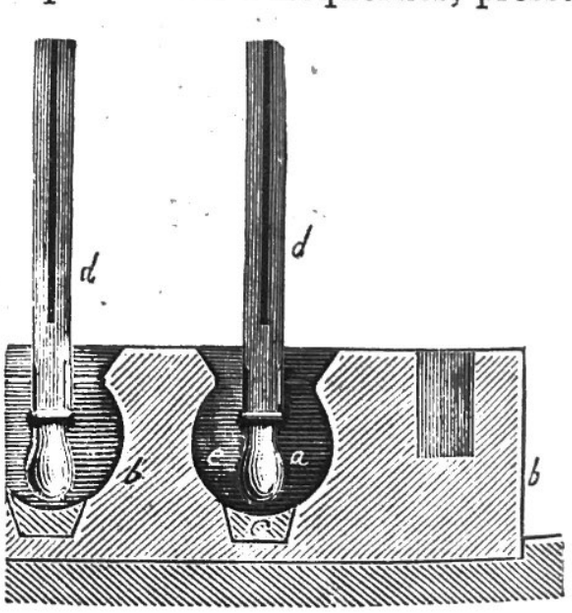


Fig. 139. — Mortai e piloni.

Fabbricazione della polvere. — La mescolanza dei tre ingredienti è operata in mortai (fig. 139), i cui piloni sono messi in azione da una grande ruota idraulica.

I mortai *a*, *a*, di una forma sferica, sono scavati in un pezzo di quercia *bb* e il loro fondo è guarnito di un turacciolo di legno duro *cc;* essi ricevono ciascuno 10 chilogrammi di un miscuglio così composto: 1,250 grammi di

carbone, 1,250 grammi di solfo e 7 chilogrammi e 40 di salnitro, il tutto bagnato con 1,250 grammi d'acqua.

Ogni pestello *dd*, pesa 40 chilogrammi e cade dall'altezza di 0m,40, da 55 a 60 volte al minuto; la parte inferiore del pestello è guarnita di una cassetta di bronzo a foggia di pera *ee*.

Un mulino da polvere contiene da 16 a 20 mortai che formano due batterie. Eccone una sezione trasversale (fig. 140). Secondo le prescrizioni regolamentari lavora 11 ore per battere 10 chilogrammi di polvere; senonchè, d'ora in ora, si eseguisce uno scambio, vale a dire si trasportano le materie da un mortajo in un altro per favorirne la mescolanza e impedire che esse non si attacchino troppo fortemente al fondo dei mortai. Di tratto in tratto,

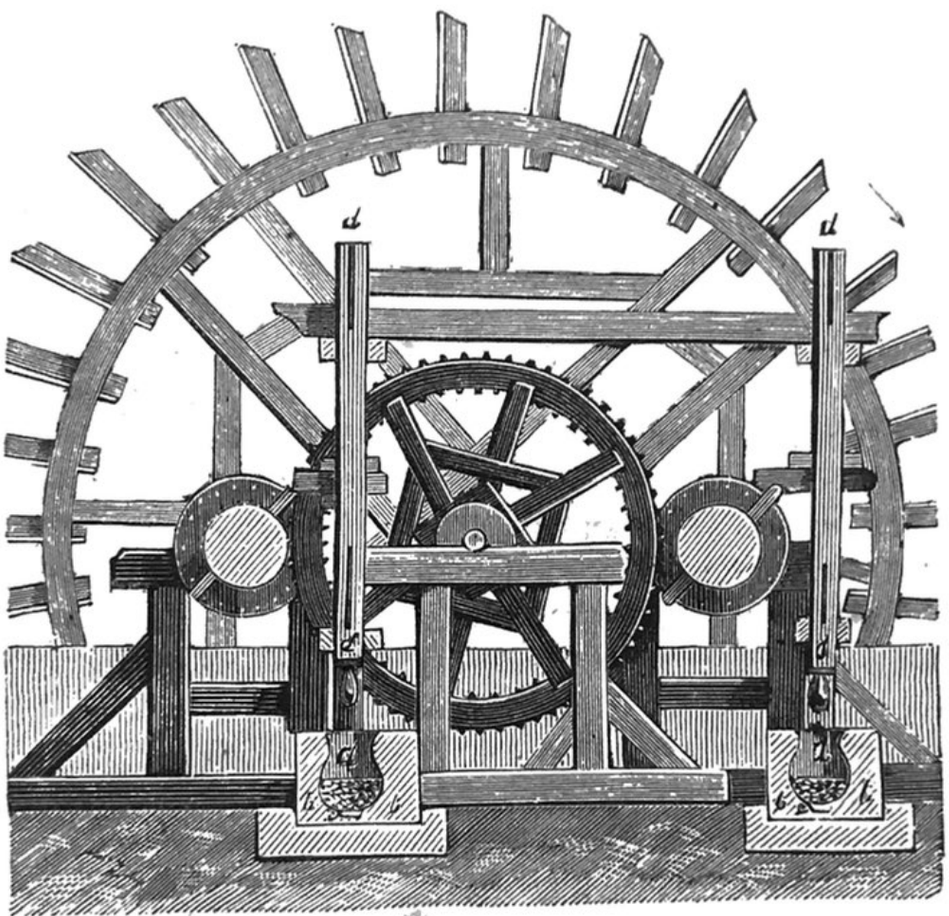


Fig. 140. — MULINO DA POLVERE.

si aggiunge una piccola quantità di acqua perchè la pasta sia sempre leggermente umida. Tal quale la si leva dai mortai, essa è in panelli irregolari, chiamati *gallette;* si lasciano asciugare per due giorni, perchè non restino più che 8 o 10 per 100 di acqua, necessaria all' operazione della *granatura*. Per giungere a quel risultato, si mettono le gallette in un vaglio a grandi buchi, con un disco di legno duro reso più pesante per mezzo di una cabotta di piombo fissata alla sua base. Mediante il movimento di va e vieni impresso all'insieme, le gallette si dividono in grani attraversando il vaglio.

Quei grani irregolari, mescolati con pulvischio o *polverino*, vengono passati in un secondo staccio, detto *granatojo*, i cui buchi sono più stretti di quelli del primo; i grani più piccoli cadono dal granatojo sopra un terzo staccio, detto *uguagliatore*, che trattiene quelli che sono tuttora troppo grossi, e la *polvere da archibugio* cade allora sul *buratto*, che non lascia passare che il

pulvischio. Questo, tuttora *acerbo*, vale a dire umido, è ridotto in gallette mediante la compressione o battitura, per essere alla sua volta granito.

L'essiccamento delle polveri granite si effettua sia all'aria aperta, al sole, su tavole guarnite di panni, sia in cassette rettangolari di rame nelle quali circola una corrente d'aria calda a 60°.

Questo ultimo sistema permette di agire con qualsiasi tempo, e di essiccare in una giornata di 10 ore, 750 chilogrammi di polvere da guerra nell'inverno, e fino a 1000 chilogrammi in estate.

La polvere da caccia subisce in più anche un'altra operazione conosciuta sotto il nome di *lisciatura* o *brunitura*, che ha lo scopo di dare ai granelli il levigato ed il brillante che sono propri di quel genere di polvere, aumentarne la densità ed assicurarne la conservazione. Per ottenere questi risultati, la si agita per 8 o 12 ore entro botti *AB* (fig. 141) montate sopra un asse *CD*, messo in movimento da una ruota idraulica. Esse sono munite nell'interno di 12 aste longitudinali di legno e sono divise da fondi intermediari di 5 scompartimenti, ciascuno dei quali ha una porta *pp*. Quando il lavoro è finito, si fa cadere la polvere nella cassa *EF*, i cui tubi di pelle *o*, *o*, *o* la dirigono entro botticelle *HH*, dove la si conserva. La si secca e la si spazzola come la polvere da guerra, vale a dire la si passa allo staccio per separarne il polverino che si è formato durante l'essiccazione.

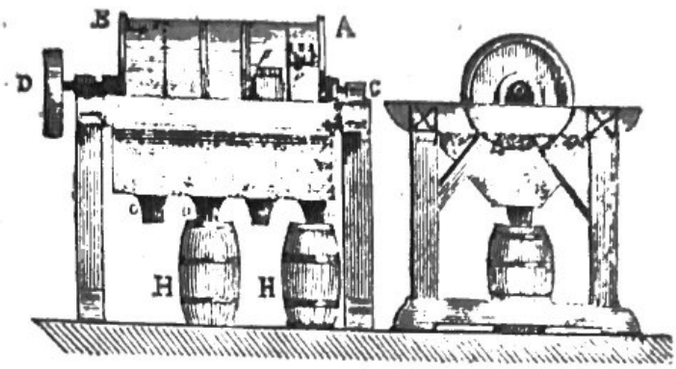


Fig. 141. — Lisciatura della polvere da caccia.

Attualmente, per la polvere da caccia, si sono in generale surrogati i mortai ed i pestoni con macine verticali *AA'* (fig. 142) del peso 5000 chilogrammi, macine che girano sopra una piattaforma, della stessa natura, ma sostenute da una solida base in muratura *BB'*. Prima di sottomettere le tre sostanze all'azione di quella macina, se ne opera una prima mescolanza molto intima facendole girare per 12 ore con pallottole di bronzo entro botti simili a quelle della figura 136.

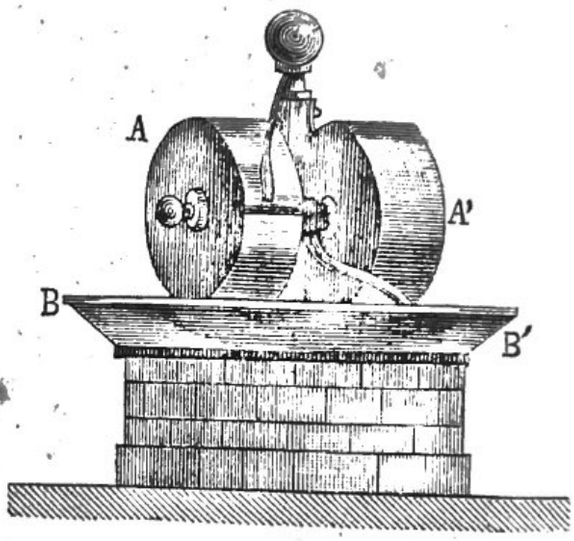


Fig. 142.
Macine per la polvere da caccia.

All'uscire da quelle botti, dette *mescolatori*, la polvere è bagnata in modo opportuno e posta sotto le macine alle quali si fanno fare 8 in 10 giri al minuto. Dopo 3 o 4 ore di triturazione e di compressione, la polvere è in gallette molto compatte che si sottomettono alla granitura.

All'epoca della rivoluzione del 1793; in cui quattordici armate richiedevano la fabbricazione di una enorme quantità di polvere, il sistema seguito era sì rapido, che bastavano sei ore di tempo per convertire in polvere da cannone le materie prime. Ma quella polvere non era di ottima qualità. In luogo di pestoni e di macine, si adoperavano dei *mescolatori* per lo spazio

Fig. 143. — Si adopera il solfito di soda negli anfiteatri di anatomia per conservare i cadaveri.

spazio di 2 ore; si bagnava fortemente la polvere e la si convertiva in gallette mediante un torchio idraulico; dopo si graniva. (Girardin.)

Per completare queste notizie indicheremo la composizione di alcune mescolanze usitatissime in pirotecnica. Perchè brucino facilmente, è d'uopo che i diversi ingredienti siano stati separatamente ben essiccati; bisogna inoltre ridurli in polvere finissima, e finalmente, dopo averli intimamente mescolati, tenerli con cura riparati dall'umidità:

Fuoco rosso.		Fuoco verde.		Fuoco giallo.	
Azotato di stronziana	340	Azotato di barite	340	Azotato di soda	300
Clorato di potassa	200	Clorato di potassa	200	Solfo	100
Solfo	100	Solfo	100	Solfuro di antimonio	20
Solfuro di antimonio	40	Solfuro di antimonio	20	Carbone fino	6
Carbone fino	1	Carbone fino	1		

Fuoco azzurro.		Fuoco di bengala.	
Polvere da cannone	400	Salnitro	320
Nitro	200	Solfo	80
Solfo	300	Antimonio	120
Zinco	300	Minio	110

La mescolanza di 46,5 di salnitro e 53,5 di bitume, sego, solfo e solfuro di antimonio, forma la composizione dei *razzi alla Congrève.* Ciascuno sa che questi razzi da guerra, anticamente detti *racchette* non hanno preso il loro nuovo nome che allorquando lord Congrève li ha rimessi in uso, nel 1801, per attaccare la flotta francese a Boulogne (fig. 124 a pag. 305). Basta, per avere uno di quei razzi, aggiungere una granata, un obice o materie incendiarie alla estremità anteriore di un razzo volante di grandi dimensioni.

Clorato di potassa ($KO,ClO^5 = 122{,}7$). — Il *clorato di potassa*, scoperto nel 1786 da Berthollet, è incoloro; esso cristallizza in laminette sottili, spesso esagonali, talvolta romboidali. È pochissimo solubile a freddo e molto a caldo. Si fonde verso 400°; se si continua a scaldare, si decompone dapprima in *cloruro di potassio* ed in *perclorato di potassa*, con svolgimento di ossigeno; una temperatura più elevata decompone il perclorato in *cloruro* ed in ossigeno. La facilità con la quale esso abbandona il suo ossigeno ne fa un ossidante molto energico. Conflagra sopra i carboni ardenti, e quando lo si mescola con corpi combustibili, forma delle mescolanze che esplodono sotto la percussione; le prime micce fulminanti erano composte di clorato di potassa e di *solfuro di antimonio.* L'acido solforico, versato sopra una di quelle mescolanze, la infiamma tosto decomponendola e dando origine ad un vapore giallo verdastro d'*acido ipoclorico* che esplode sotto l'influenza del calore.

Il *clorato di potassa* serve nei laboratori a preparare l'ossigeno e un certo numero di polveri per i fuochi d'artifizio. Abbiamo veduto che entrava nella fabbricazione dei fiammiferi.

Per prepararlo, si fa passare una corrente di cloro in una soluzione concentrata di potassa caustica, per mezzo di un tubo larghissimo. Si vede allora prodursi dapprima dell'*ipoclorito di potassa* e del *cloruro di potassio;* ma elevandosi la temperatura, l'ipoclorito, il quale non è stabile che alla

temperatura ordinaria, si scinde da sè stesso in cloruro e in clorato, dimodochè si ha:

$$6KO + 6Cl = 3(KO,ClO), 3KCl = KO,ClO^5 + 5KCl.$$

Questo metodo è dispendiosissimo; perciò nell' industria si ricorre ad un altro fondato sul fatto che:

1.° L'*ipoclorito di calce*, non essendo stabile che alla temperatura ordinaria, si scinde, alla temperatura della ebollizione, in *cloruro di calcio* e in *clorato di calce:*

$$3(CaO,ClO) = CaO,ClO^5 + 2CaCl;$$

2.° Una soluzione concentrata e bollente contenente del *clorato di calce* e del *clorato di potassio*, misti ad equivalenti uguali, dà, durante il raffreddamento del liquido, dei cristalli di *clorato di potassa*, per conseguenza della debole solubilità di quel sale a freddo:

$$CaO,ClO^5 + KCl = KO,ClO^5 + CaCl;$$

il *cloruro di calcio*, solubilissimo, resta nel liquido. I cristalli lavati con acqua fredda e risciolti nell'acqua bollente, forniscono del sale puro.

Ipoclorito di potassa ($KO,ClO = 907$). — Non si conosce questo sale che allo stato di soluzione; il calore lo decompone facilmente; il suo odore ricorda quello del *cloro*. Non si può ottenere questo sale allo stato di purezza che combinando direttamente dell'*acido ipocloroso* colla *potassa;* in questo caso, non è di alcun uso. Per gli usi industriali, lo si ottiene facendo passare una corrente di *cloro* in grandi fiaschi di gres che contengono una soluzione di potassa pochissimo concentrata. Esso è conosciuto sotto il nome di *acqua di Javel*. Attualmente, per preparare quest'*acqua di Javel*, si sciolgono da una parte 10 chilogrammi di cloruro di calce in 120 litri di acqua e si filtra. Si sciolgono, dall' altra, 12 chilogrammi di carbonato di potassa in 40 litri di acqua calda, e si versa quel liquido ancora tiepido nella soluzione di cloruro di calce: si produce immediatamente una doppia decomposizione, in conseguenza della insolubilità del carbonato di calce che può formarsi:

$$CaO,ClO + KO,CO^2 = KO,ClO + CaO,CO^2.$$

Silicato di potassa. — L'*acido silicico* e la potassa formano delle combinazioni di una grande importanza; perchè esse entrano nella composizione di varie specie di vetro, come c'entrano i *silicati di soda*. Fondendo insieme, in un crogiuolo refrattario, 10 grammi di *potassa perlassa*, 15 grammi di *quarzo* in polvere fina e 1 grammo di carbone, si ottiene un vetro solubile nell'acqua bollente, e chiamato a lungo *vetro solubile di Fuchs*. Ove si stenda questa soluzione sopra dei legni o dei tappeti, essa lascia, disseccandosi, un intonaco vetroso, pochissimo alterabile all'aria umida.

Una decomposizione lenta fra il carbonato di calce e il silicato di potassa

determina sulle statue, od ornati di pietra dolce, la formazione di uno strato durissimo e resistente di silicato di calce. Per questa operazione, basta lavare dapprima la pietra con acqua pura, poi inaffiarla con la soluzione di silicato di potassa. Questo modo di conservazione è stato applicato alle statue che adornano il Louvre ed ai principali ornati della chiesa di Nostra Donna di Parigi.

Sodio (Na = 23; *densità* = 0,970). — Il *sodio* libero in natura non lo si incontra mai; ma lo si trova in abbondanza allo stato di *cloruro* o *sale marino*, così in soluzione nell'acqua dei mari e di alcuni laghi, come in masse considerevoli nel seno della terra e sulla sua superficie; allo stato di *silicato*, in molti minerali che appartengono alle rocce primitive, nelle ceneri dei vegetali dove accompagna i sali di potassa, sopratutto nelle piante marine.

Il *sodio* è dunque sempre un prodotto artificiale. Esso rassomiglia molto al potassio per le sue proprietà fisiche e chimiche; com'esso, è un metallo molle che può impastarsi come cera; è bianco, splendido; colato in verghe, la sua superficie mostra chiaramente degli indizi di cristallizzazione; si appanna prontamente a contatto con l'aria; ma la frattura recente presenta di nuovo lo splendore ed il colore dell'argento; non si può conservarlo che nell'olio di nafta. Esso decompone l'aria alle temperature ordinarie, quasi colla stessa energia del potassio, non senza produrre l'infiammazione dell'idrogeno.

È costantemente impiegato come riduttore; lo si adopera per la preparazione del *boro*, del *silicio*, ecc., e nella preparazione industriale del *magnesio* e dell'*alluminio*. Essendo più facile a maneggiarsi del potassio, avendo reazioni meno violente, ed un equivalente più debole, si comprende perchè sia preferito a quel metallo.

Ecco, sommariamente, come lo si prepara nelle officine:

Si fa un miscuglio intimo più che è possibile di 100 chilogrammi di carbonato di soda secco, 450 chilogrammi di carbone fossile secco a lunga fiamma e 150 chilogrammi di creta. Lo si calcina previamente, sia in vasi di ghisa, sia in cilindri di ferro, che si chiudono in un forno a volta schiacciata di cui si eleva la temperatura al rosso vivo, per discacciarne tutte le materie volatili e ridurre notevolmente il suo volume. Si cessa di scaldare quando i gas più o meno carbonati provenienti dal carbon fossile e che bruciano arrivando nell'aria cominciano a prendere la tinta gialla caratteristica della presenza del *sodio*. La mescolanza, tolta dal forno e raffreddata che sia, viene messa in lunghi cartocci di carta grigia, che ne contengono un peso di 18 in 20 chilogrammi.

L'operazione definitiva si opera in grossi cilindri di lamiera ribadita, analoghi ai tubi da stufa di cui hanno quasi la grossezza (fig. 129 a pag. 313); sono rivestiti di un leggiero strato di luto refrattario. I cilindri sono disposti orizzontalmente in un lungo forno a riverbero. Quando sono giunti alla temperatura del rosso bianco, vi si introducono rapidamente i carboni mediante un canaletto di lamiera, e si chiude immediatamente l'orifizio di carica. I gas carbonati provenienti dalla combustione della carta e dalla reazione del carbone sull'acqua assorbita dalla mescolanza per effetto del suo contatto con l'aria, escono dal foro di una imposta anteriore e s'infiammano. Quando,

dopo un certo tempo di fuoco, la fiamma prende la tinta giallastra caratteristica del *sodio*, e quando essa emette abbondanti fumate di soda, si adattano i recipienti *C*, e il metallo in breve tempo si condensa. Il *sodio*, di mano in mano che si condensa nei recipienti, ne esce allo stato liquido e cola all'aria aperta entro marmitte di ghisa *V* che contengono dell'olio di schisto, meno caro dell'olio di nafta. Il prodotto ottenuto è tanto più considerevole quanto più rapidamente si fa la calcinazione. La durata di questa operazione varia da un'ora e mezzo a quattr'ore. Quel prodotto è, d'altra parte, press'a poco quello che indica la teoria, vale a dire 436 grammi di *sodio* per ogni chilogrammo di *carbonato di soda* secco. Per acquistare tutto il grado di purezza necessario alle sue diverse applicazioni, il metallo non ha bisogno che di essere rifuso sotto un piccolo strato d'olio di schisto, che si decanta nell'istante in cui il metallo è ben liquido. Allora lo si mette in forme entro stampi da verghe, come si farebbe col piombo e collo zinco. Si deve evitare il contatto dell'acqua e conservare il metallo nell'olio di schisto o di nafta, od anche semplicemente in verghe la cui superficie non si ossida che leggermente.

Protossido di sodio o di soda (NaO,HO = *40; densità = 2,0*). — Il *sodio* forma, con l'ossigeno, due ossidi: un protossido, NaO, e un perossido, NaO^2, ma questi corpi non hanno applicazione di sorta. L'*idrato di protossido di sodio* è chiamato comunemente *idrato di soda* o *soda caustica*, per distinguerla dalla soda del commercio, la quale non è che *carbonato di soda* impuro. Lo si prepara come la *potassa caustica*. È un solido bianco, di frattura fibrosa, fusibile al rosso cupo, volatile al rosso e che si scioglie nell'acqua con svolgimento di calore. La *soda*, come la potassa, è impiegata in molti usi. Queste due basi possono spesso esser sostituite l'una all'altra; nondimeno è talvolta più vantaggioso prendere l'una per l'altra. Così per esempio, per fare il cristallo, non si può adoperare la soda, ci vuole la potassa; per i saponi duri, ci vuole la soda e non la potassa. Per la prima operazione, la soda darebbe un cristallo sempre colorato; per le seconde, la potassa darebbe sempre un sapone tenero.

Cloruro di sodio (NaCl = *58,5*). — Questo sale è il più abbondante di quelli che si trovano in natura; un tempo lo si chiamava *muriato di soda;* è desso che costituisce il *sale da cucina*. Quando lo si estrae dal mare, porta il nome di *sale marino*, e noi abbiamo descritto nella *Fisica* i diversi sistemi industriali di estrazione. Si trova eziandio il *cloruro di sodio* in roccia, alla superficie o nel seno della terra, e allora si suole indicarlo col nome di *sal gemma*.

Si trova spesso anche in masse considerevoli, talvolta a grandi profondità come a Wieliczka, in Polonia. Tal altra alla superficie o presso la superficie della terra, come in Spagna, presso Cardona, o nell'America del sud, o ad Jeletskizaschita, presso Oremburgo, ecc. Lo si raccoglie, come i minerali nelle miniere o come la pietra nelle cave, a cielo scoperto. In questi casi si trova spesso mescolato con corpi estranei, ossidi di ferro, argilla che lo colorano in rosso o in grigio, da cui lo si separa facilmente sciogliendo il sale, poi filtrando la soluzione e lasciando quindi evaporare per fare che il sale si cristallizzi. In taluni casi, è colorato in azzurro da sali di rame; allora si procede nella stessa guisa, ma con grandi precauzioni.

Non parleremo delle proprietà sì conosciute del *sale*, nè delle sue innumerabili applicazioni; si sa che entra, sia naturalmente, sia artificialmente, in tutti gli alimenti degli uomini e degli animali, e che questa condizione, se non assolutamente necessaria alla loro esistenza, è per lo meno essenziale pel loro benessere.

Carbonato di soda ($NaO,CO^2 = 53$). La *soda*, come la potassa, si unisce all'*acido carbonico* in tre proporzioni diverse e forma:

Dei carbonati neutri.	KO o NaO,CO^2.
Dei sesquicarbonati	2KO o $2NaO,3CO^2$.
Dei bicarbonati.	KO o $NaO,2CO^2$.

I *carbonati di soda neutri*, i carbonati impuri, le *sode del commercio*, sono indicati, secondo il loro modo di preparazione, mediante i nomi di *sode naturali* o di *sode artificiali*.

Le *sode naturali*, le sole che fossero conosciute in passato, provenivano, sia dal *natron*, carbonato impuro che si trova alla superficie del fondo dei laghi che si asciugano in tempo d'estate, principalmente nell'Egitto, sia dalla combustione di certe piante marine. Questa ultima operazione era praticata a Narbona, sopra una pianta, la *salicornia annua*, che si seminava e si raccoglieva per bruciarla. La *soda di Narbona* era molto impura; essa non conteneva al massimo che 15 per 100 di *carbonato di soda* reale. Ad Aiguesmortes, si faceva la stessa operazione con altre varietà di *salsola* di *statice limonium;* nel mezzogiorno della Spagna, ad Alicante, a Malaga, ecc., si otteneva la soda per mezzo di un'altra specie di *salsola* che si coltivava con cura, e che conteneva sino a 30 per 100 di *carbonato di soda*. Questa stessa specie di piante si coltivava anche a Teneriffa pel medesimo scopo. La guerra di quell'epoca impedendo l'arrivo delle sode estere, si studiarono diversi mezzi per procurarsele. Si bruciarono le alghe ed i fuchi delle coste dell'Oceano e della Manica; ma si ottennero *sode di fuco*, di cui abbiamo parlato, le quali non contengono più dell'8 per 100 di carbonato di soda. Finalmente il governo propose un premio per l'autore di un metodo per mezzo del quale fosse stato possibile ottenere industrialmente la soda. Di tutti i metodi proposti in quella occasione, il solo che sia rimasto, è quello di Leblanc, discepolo di Darcet padre. Tuttavia Leblanc non seppe farne un vero metodo industriale, e fu solo nel 1804 che, mercè Darcet figlio, la fabbricazione della soda artificiale è diventata un'arte regolare.

Quel metodo consiste nello scaldare insieme in un forno a riverbero una mescolanza intima di solfato di soda, di creta e di carbone. Il *solfato di soda* è anzitutto trasformato in *solfuro di sodio* ad una temperatura poco elevata; il carbonio si svolge allo stato d'*acido carbonico:*

$$NaO,SO^3 + 2C = 2CO^2 + NaS.$$

Il *solfuro di sodio*, reagendo sul *carbonato di calce* dà del *carbonato di soda* solubile e del *solfuro di calcio*, che, prodotto per via ignea, è insolubile o pochissimo solubile:

$$NaS + CaO,CO^2 = NaO,CO^2 + CaS.$$

La preparazione della soda potrebbe dunque effettuarsi mettendo in presenza equivalente di *solfato di soda*, 2 equivalenti di *carbonio* ed 1 equivalente di *carbonato di calce;* ma a tal uopo bisognerebbe che le materie prime fossero state sottilmente polverizzate e intimamente mescolate; bisognerebbe inoltre sottrarre la mescolanza all' azione ossidante del gas del focolare. Nella pratica, si arriva ad un buon risultato aggiungendo al solfato di soda un eccesso di carbone e di carbonato di calce. L'eccesso di carbone serve in parte a produrre del calore bruciando, ed in parte a ridurre, alla fine dell'operazione, una certa quantità di calcare con produzione di *calce caustica* e di *ossido di carbonio* il cui sprigionamento dà alla massa una struttura porosa che facilita la liscivazione. L'eccesso di calcare moltiplica i punti di contatto col *solfuro di sodio;* dà, inoltre, alla fine, un po' di calce anidra, che,

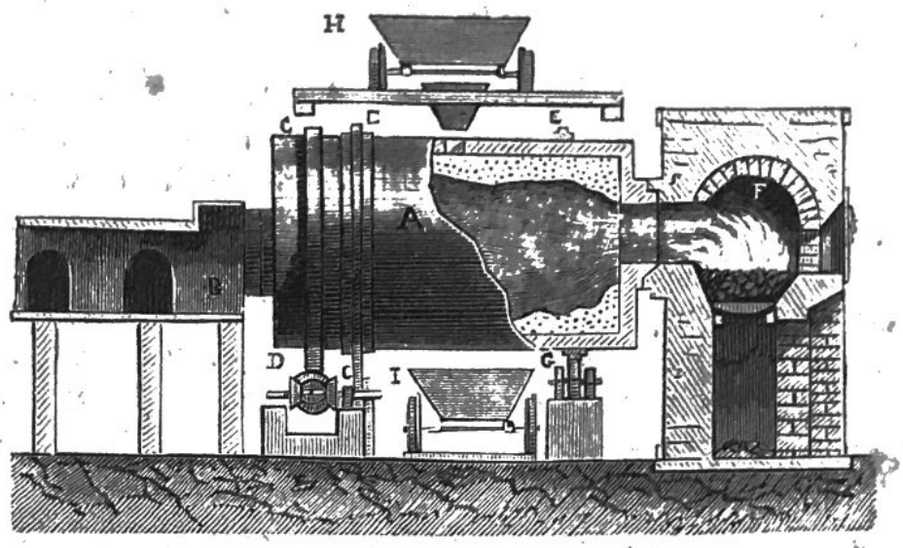


Fig. 144. — Fabbricazione della soda.

durante la liscivazione darà, unitamente a carbonato di calce, un po' di calce caustica:

$$CaO,CO^2 + NaO,SO^3 + 2C = NaO,CO^2 + CaS + 2CO^2.$$

La mescolanza, composta di 1000 di *solfato di soda*, 1040 di *carbonato di calce* e 530 di *carbone*, è condotta attualmente, sopra un vagone *H*, versata in un gran cilindro *A*, che gira sopra delle piastrelle *G*, e scaldata dalle fiamme di un forno *F*, poi rimestata meccanicamente (fig. 144). Una specie di spigolo longitudinale agevola la mescolanza delle materie facendo lor fare un salto ad ogni mezzo giro del cilindro. La massa è ricevuta alla fine dell'operazione in un vagoncino *I*. In tal guisa si ottiene la *soda greggia* utilizzata nella fabbricazione dei vetri per bottiglie e dei saponi.

Per estrarre la soda da quella mescolanza, la si polverizza e sottomette ad una liscivazione metodica. Questa operazione si fa entro casse di lamiera *a* nelle cui pareti sono praticati dei piccoli fori, e che sono collocate in altre casse di legno *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H*, disposte a gradini. L'acqua che è passata sopra una prima massa di soda è travasata da un tubo nei panieri della cassa successiva; essa si arricchisce in tal guisa di nuovi materiali, mentre la mescolanza ricevendo successivamente delle acque sempre più povere, abbandona a

poco a poco tutte le sostanze solubili. Resta un residuo insolubile, *feccia di soda* o *ceneraccio di soda* che è un *ossisolfuro di calcio* sino ad ora non utilizzato. Le acque, sature di *carbonato di soda*, sono quindi evaporate e si ottiene un prodotto bianco, indicato in commercio coi nomi di *sale di soda*, il

Fig. 145. — Grotta di stalattiti e stalagmiti.

quale, oltre al *carbonato di soda*, contiene *cloruro di sodio* e *solfato di soda* (fig. 146).

Sciogliendo nuovamente il *sale di soda* nell'acqua calda sino a che la soluzione segni 32° all'areometro Baumé e lasciandola indi raffreddare, dopo che si è chiarificata col riposo, si ottengono cristalli di soda ($NaO,CO^2 + 10\,HO$),

che si fanno sgocciolare e che si mettono immediatamente in barili allo scopo di evitare l'efflorescenza.

Si può avere il carbonato di soda purissimo tornando a sciogliere questi cristalli di soda in acqua calda e facendo subir loro una nuova cristallizzazione.

Bicarbonato di soda (KO o NaO,$2CO^2$). — Il *bicarbonato di soda* è impiegato con buoni risultati nel trattamento della renella, o come digestivo sotto il nome di *pastiglie di Vichy*, ma serve sopratutto nella preparazione delle acque di seltz artificiali (*Metalloidi*, pag. 119). Ha un sapore salato e leggermente alcalino; non è molto solubile nell'acqua, poichè questa alla temperatura ordinaria ne scioglie soltanto il decimo del suo peso. Lo si trova in un gran numero di sorgenti naturali, specialmente quelle del masso centrale della Francia, e in quelle del Mont-Dore e di Vichy principalmente.

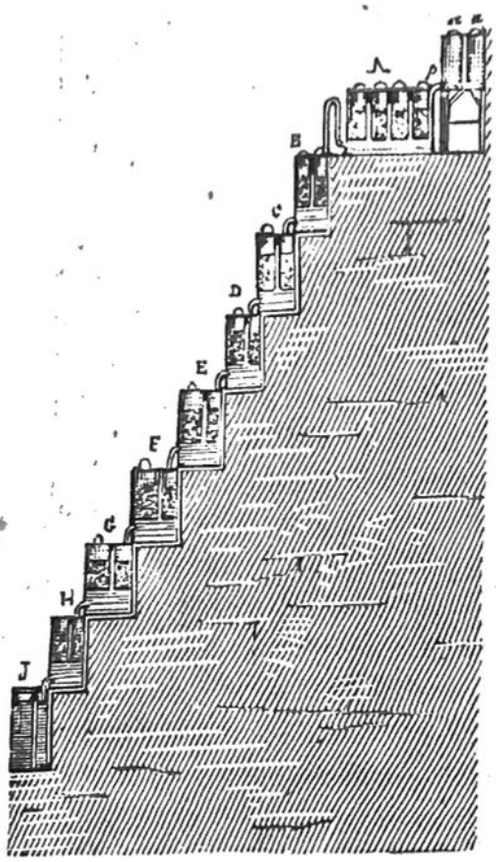


Fig. 146.
LISCIVATURA DELLA SODA GREGGIA.

Nelle fabbriche di prodotti chimici si preparano grandi quantità di *bicarbonato di soda* in una volta sola, giovandosi del metodo indicato nel 1830 dal farmacista americano Smith.

Questo processo consiste nel far arrivare del gas carbonico lavato in casse di legno e di rame, o in una gran fontana di gres già colma di cristalli di soda. Il gas non può uscire da quei vasi che sollevando una colonna d'acqua di $0^m,32$ a $0^m,74$: per tal ragione resta in contatto per alcun tempo col carbonato neutro che se ne satura senza perdere tuttavia la sua forma solida e cristallina; ma diventa opaco, poroso, friabile e abbandona i cinque sesti della sua acqua di combinazione che scorre sulle pareti delle casse. L'*apparecchio di Soubeiran* (fig. 135 a pag. 321) è comodissimo.

A è un recipiente di gres contenente della creta stemperata in quattro volte il suo volume d'acqua; *j*, una bottiglia che fa l'ufficio di serbatojo per l'acido solforico che si fa sgorgare di quando in quando nel vaso per produrre uno svolgimento di acido carbonico; *c*, un agitatore di legno, mantenuto da una vescica; *d*, una bottiglia piena di creta bagnata in frammenti, per purificare il gas; *e*, un'altra bottiglia lavatrice che serve principalmente a mostrare la velocità della corrente del gas; *f*, una fontana di gres piena di cristalli di soda ridotti in pezzettini; a qualche centimetro dal suo fondo esiste una reticella destinata a ricevere l'acqua che si separa dai cristalli di mano in mano che assorbono l'acido carbonico. Questo gas giunge dal basso della fontana, chiusa da un coperchio lutato agli orli. Un tubo di piombo, tuffato in un secchio d'acqua, affinchè faccia pressione nell'interno dell'apparecchio, serve per dare l'uscita al gas non assorbito.

Quando l'acido carbonico cessa di essere assorbito ed i cristalli hanno per-

duto tutta la loro trasparenza sino al centro, si toglie il *bicarbonato*, lo si fa asciugare e s'incomincia una nuova operazione.

Con questo metodo, molto semplice e spiccio, si ottiene un sale di grande bianchezza e puro, poichè il solfato di soda ed il sal marino contenuti nei cristalli di soda sono trascinati coll'acqua di cristallizzazione, tanto che quando si vuol avere del *carbonato di soda neutro* di una grande purezza, il mezzo più sicuro per ottenerlo si è quello di calcinare al rosso in un crogiuolo d'argento il *bicarbonato di soda* così preparato, il quale lascia esalare la metà del suo acido.

A Vichy, per la fabbricazione del *bicarbonato di soda*, si utilizza l'acido carbonico che si svolge in grande abbondanza dalle acque minerali. Si circonda una delle sorgenti con un pozzo in muratura (fig. 147) nel quale si adatta una campana fissa *A*; il gas che arriva in quella campana sfugge dal tubo *a* e passa in un lavatore *B*, dal quale, passando pel tubo a robinetto *b*, arriva in una camera in muratura *C*, contenente una serie di graticci o telai carichi di cristalli di soda. I graticci inferiori sono preservati, per mezzo di piccoli tetti, dalle acque sgocciolanti dai graticci superiori. Il pavimento ammattonato e convenientemente inclinato, permette a tutte le acque di giungere in un serbatojo esterno *D*, foderato di piombo.

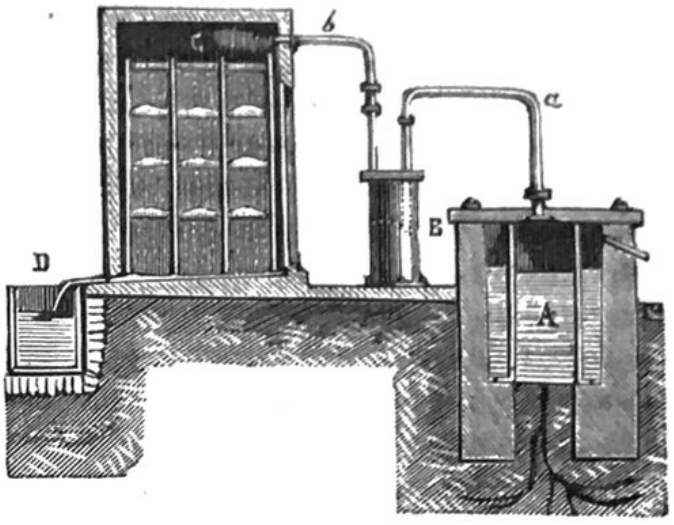


Fig. 147. — Apparecchio di Vichy per la preparazione del bicarbonato di soda.

Solfato di soda ($NaO,SO^3+10HO=71$). — Questo corpo è utilizzato sopratutto nella fabbricazione della *soda artificiale*, ed in questa operazione ne vengono impiegate quantità enormi. Serve anche alla preparazione del vetro ordinario; è inoltre un purgativo impiegato talvolta nella medicina in luogo del *solfato di magnesia* sotto il nome di *sale di Glauber*. Infatti, è a questo scienziato, il quale mosse una guerra sì ardente ai medici che sprezzavano lo studio della chimica, che si deve la scoperta del *solfato di soda naturale*, estratto oggi in Ispagna, dove ne esistono vaste miniere.

« Durante i viaggi della mia giovinezza, egli racconta, fui colpito a Vienna da una febbre violenta, detta in quel paese *malattia d' Ungheria*, che non risparmia alcuno straniero. Il mio stomaco rovinato rimetteva tutti gli alimenti. Dietro il consiglio di alcune persone che avevano pietà di me, mi trascinai presso una fontana situata accanto ad una vigna, e distante circa una lega da Neustadt. Avevo portato con me un pezzo di pane che credevo certamente di non poter mangiare. Giunto vicino alla fontana, trassi il pane di tasca e scavata profondamente la mollica, me ne servii a guisa di ciotola. Continuando a bere di quest'acqua, sento tornare così bene il mio appetito, che finisco per porre il dente nella ciotola improvvisata e per inghiottirla a sua volta. Tornai così più volte alla sorgente, e fui ben presto liberato dal mio male. Stupito da questa guarigione miracolosa, domandai qual fosse la natura di quell'acqua, e mi risposero che era un'acqua nitrata (*salpeterwasser*). »

Glauber non aveva allora che ventun' anno, e a quell'età non ne sapeva affatto di chimica; tuttavia il fatto della sua inattesa guarigione non gli uscì mai di memoria. Un giorno gli venne l'idea di provare l'acqua della sua fontana di salute, per vedere se era realmente carica di nitro, come pretendevano quelli del paese. A tale intento ne fece evaporare alquanta in una capsula. « Vidi formarsi, egli dice, bei cristalli lunghi, che un osservatore superficiale avrebbe potuto confondere con cristalli di nitro; ma quei cristalli non conflagravano sul fuoco. » Trovò allora che questo sale aveva la più grande somiglianza con quello che si ottiene sciogliendo nell'acqua e facendo cristallizzare il *caput mortuum* della preparazione dello spirito di sale coll'olio di vetriolo e il sal marino. Questo residuo era dunque il *solfato di soda*.

Egli lo chiamò dapprima *sale mirabile*, ed ecco come lo descrive:

« Questo sale, quando è ben preparato, ha l'aspetto dell'acqua congelata; forma lunghi cristalli, ben trasparenti, i quali fondono sulla lingua come il ghiaccio. Ha un gusto salino particolare senza alcuna acredine. Projettato sui carboni ardenti, non decrepita come il sale da cucina ordinario e non deflagra come il nitro. È inodoro e sopporta tutti i gradi di calore. Lo si può impiegare con vantaggio in medicina, tanto per uso esterno che internamente. Modifica e cicatrizza le piaghe recenti senza irritarle. È un medicamento prezioso impiegato internamente; sciolto nell'acqua tiepida e propinato sotto forma di clistere purga gl'intestini ed uccide i vermi.... »

Oggigiorno, si prepara il *solfato di soda* decomponendo il *cloruro di sodio* coll'*acido solforico;* anzi questa è la principale applicazione industriale di quell'acido:

$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

Questa reazione si opera in *cilindri* di ghisa, o piuttosto in *forni*. Noi abbiamo descritto più indietro, trattando i metalloidi, tutt' e tre questi processi (1).

Bisolfito di soda ($NaO,2SO^2 = 95$). — Questo sale ha preso da alcuni anni una grande importanza, perchè se ne fa uso negli anfiteatri anatomici per conservare i cadaveri (fig. 143 a pag. 329). Si injetta nell'aorta da 3 a 4 litri d'una soluzione indicante 25° all'areometro. Lo s'impiega altresì, sotto il nome di *anticloro*, nelle cartiere, per togliere il cloro che resta nella pasta di cenci dopo il suo imbianchimento. Se ne fa uso altresì nella solforazione dei vini e dei liquidi zuccherati. Sostituisce spesso l'acido solforoso nell' imbianchi-

(1) La soluzione acquosa del solfato sodico presenta una proprietà singolare. Facendo raffreddare la soluzione acquosa satura a 33° e lasciandola discendere sino alla temperatura ordinaria ed anche più basso, non si osserva nessuna separazione di cristalli, benchè il sale sia a questa temperatura assai meno solubile che a 33°. Siffatte soluzioni che contengono disciolta una quantità di sale superiore a quella che sarebbe consentita dalla temperatura a cui si trovano diconsi *soluzioni soprasature*, e *soprasaturazione* chiamasi il fenomeno che esse presentano. Molti sali formano soluzioni soprasature, ma il solfato di soda si distingue in ciò sopra tutti.

Se ora nella soluzione soprasatura di solfato sodicò si introduce un cristallino dello stesso solfato od un corpo solido qualsiasi, essa si raccoglie istantaneamente in una massa cristallina: lo stesso effetto è prodotto dai pulviscoli atmosferici, quindi per conservare una soluzione soprasatura bisogna chiudere il recipiente con un tappo. (GABBA.)

mento dei fili e dei tessuti di lana, della paglia, ecc. Lo si ottiene nei laboratori facendo passare una corrente di gas solforoso in un apparecchio di Woulf contenente una soluzione di *carbonato di soda*. Il bisolfito cristallizza, ma perde acido solforoso quando è esposto all'aria e a poco a poco, fissando ossigeno, si converte in solfato. Nelle fabbriche di prodotti chimici per ottenere il bisolfito di soda s'impiegano apparecchi speciali nei cui particolari non è qui il luogo di addentrarsi.

Iposolfito di soda ($NaO,S^2O^2 + 5HO = 63$). — Questo sale, un tempo senza uso, è ora impiegato in quantità piuttosto grandi per le operazioni della fotografia, servendo a fissare le imagini.

Cristallizza facilmente sotto la forma di grandi prismi trasparenti, incolori, il cui aspetto ricorda quello del *solfato di soda;* essi contengono 36,15 per 100 d'acqua. Quando si scaldano, si fondono nella loro acqua; il liquido si solidifica in massa per effetto del raffreddamento. Il calore lo decompone; scaldandolo in vaso chiuso, svolge alquanto solfo; resta un miscuglio di *solfato di soda* e di *soda* che ha un colore bruno.

La soluzione di questo sale, esposta all'aria, si decompone; si deposita del solfo che tappezza le pareti dei vasi, e il liquido, che ha assorbito ossigeno, è trasformato in *solfato;* riparato dall'aria, il solfo si deposita ugualmente in capo a un tempo più o meno lungo; la soluzione non contiene più che *solfito di soda.*

Azotato di soda ($Na\,Az^5$). — Questo sale, conosciuto anche sotto il nome di salnitro del *Chilì* o di *nitro cubico*, ha oggi una grande importanza per l'industria e per l'agricoltura, perchè serve alla fabbricazione dell'acido nitrico e del nitrato od azotato di potassa e si usa come concime. Se ne trovano ammassi colossali nel Chilì e nel Perù. Allo stato greggio, cioè quale si ritrae dai suoi depositi naturali, è impuro, e di solito non lo si trasporta in Europa che dopo averlo depurato. Dopo questa operazione contiene più del 90 per 100 di azotato di soda e può servire a molti usi; si scioglie nell'acqua più facilmente dell'azotato di potassa, è deliquescente e perciò non si presta alla fabbricazione delle polveri piriche; nel resto si comporta come il salnitro potassico.

Borace o borato di soda ($NaO, 2BoO^3 \times 10\,HO = 100,8$). — Il *borace* si trova in natura nella Transilvania, in Sassonia, in Persia, in Cina, nella Tartaria tibetana, nell'India, a Ceylan, al Perù, ecc.; ma erano la Tartaria e l'India che un tempo fornivano il *borace* del commercio. Era conosciuto sotto il nome di *tinkall* e si presentava sotto forma di cristalli spezzati, giallastri, i quali avevano bisogno di una purificazione, che si praticava principalmente in Olanda.

Ora il *borace* si produce quasi esclusivamente per mezzo del *carbonato di soda* e dell'*acido borico* e si presenta sotto forma di cristalli in prismi romboidali obliqui, la cui densità è di 1,7 e che contengono 47 per 100 d'acqua. Il *borace* greggio è raffinato mediante una cristallizzazione lentissima.

Il *borace* sembra dover presentare numerose e preziose applicazioni. Nel 1876 Dumas si studiò di mettere in evidenza le sue proprietà antisettiche, e si è perfino cercato di trar partito delle sue proprietà antiputride per la conservazione delle carni. De Hersen afferma che immergendo dei quarti di carne

per 24 a 36 ore in una soluzione contenente per 100 parti di carne 8 di *borato di soda*, 2 d'*acido borico*, 3 di *salnitro* e 1 di *sale*, e chiudendo questa carne in barili colla salamoja, si otteneva una conservazione molto soddisfacente. Nel 1876 egli presentò all'Accademia alcuni cosciotti di castrato così preparati e spediti da Buenos Ayres, i quali, dopo un anno di conservazione, sembravano essere ancora in ottimo stato. Bastava tenerli immersi per 24 ore nell'acqua ordinaria, dopo di che erano pronti per la cottura.

Aggiungiamo che un chimico eminente, Eugenio Péligot, dell'Accademia delle scienze, ha emesso idee assolutamente opposte. Egli concepì l'idea di studiare l'azione che il *borace* potrebbe esercitare sui vegetali. Le sue esperienze furono fatte sui fagiuoli.

Dodici vasi di terra porosa da 5 a 6 litri, ricevettero ciascuno quattro sementi; in capo ad un mese, quando la vegetazione diventò uniforme e vigorosa, si fecero parecchie serie di questi fagiuoli.

Fig. 148. — Saggio al cannello col borace.

Si inaffiarono soltanto una volta (le piogge erano state abbondantissime durante l'esperienza) in ragione di 1 litro d'acqua contenente 2 grammi 2/1000 di materie fertilizzanti o di *borato di soda*. Malgrado che la dose fosse minima, i fagiuoli inaffiati col borato non tardarono a ingiallire; per converso tutte le serie trattate coi sali fertilizzanti od anche coll'acqua pura compirono normalmente le diverse fasi della loro evoluzione, mentre la vita venne completamente soppressa nelle piante che avevano ricevuto l'*acido borico* libero o combinato. Sembra quindi che l'acido borico, anche in piccolissime dosi, sia tossico per i vegetali.

Péligot domanda se una sostanza così attiva sui vegetali sia di una perfetta innocuità per gli animali. Si è dunque in diritto di chiedere se la conservazione della carne fresca destinata all'alimentazione non offra qualche pericolo dal punto di vista della salute pubblica. È vero che le carni così preparate vengono lavate con acqua e liberate dalla loro salamoja; ma possiamo poi liberare i tessuti da tutto il sale che li impregna?

Or non è molto, Widemann ha fatto conoscere una singolare proprietà del borace. Quando, dopo averlo calcinato, lo si introduce in un crogiuolo, e poi lo si cola in lastra sopra il vetro od una pietra ben asciutta, e quindi lo si polverizza, per effetto di questa preparazione divien tale che basta porlo in una tela bagnata o in carta senza colla per osservare una rapidissima elevazione di temperatura. Si potrebbe valersi di questa proprietà per ottenere istantaneamente un cataplasma caldo coll'acqua fredda, senza che vi sia pericolo di bruciatura o di infiammazione della pelle. Si potrebbe ugualmente farne uso per scaldare caldanini, vivande, ecc.

Il *borace* possiede la proprietà di sciogliere gli ossidi metallici: lo s'impiega

giornalmente per la saldatura delle leghe d'oro o d'argento; scioglie gli ossidi che tendono a formarsi sulle superfici da saldarsi. Lo si utilizza ugualmente per riconoscere, coll'ajuto del cannello, la natura del metallo che contiene un ossido. Perciò si ripiega l'estremità d'un filo di platino (fig. 148) in modo da darle la forma d'un anello. Lo si scalda al cannello e lo s' immerge nel borace polverizzato. Questo sale vi aderisce in causa d'un principio di fusione: allora lo si riscalda e si ottiene nel cerchio dell'anello una perla senza colore. Se si tocca con questa perla un ossido metallico polverizzato in modo che vi aderiscano alcuni granelli, basta scaldare da capo perchè la perla prenda una colorazione uniforme che farà riconoscere la natura dell'ossido. Così la perla è azzurra se l'ossido è del cobalto, verde smeraldo se è del cromo, ecc.

Finalmente il *borace* è impiegato per la fabbricazione di certi vetri, per la pittura sulla porcellana e per lo smalto della porcellana inglese.

Per ottenere questo sale, si sciolgono 1200 chilogrammi di cristalli di soda in 2000 litri d'acqua, in una vasca di legno *A* (fig. 149) foderata di piombo e scaldata dal vapore che esce da un serpentino *t*; indi si aggiungono 1000 chilogrammi all' incirca di acido borico, che scaccia l'acido carbonico e si combina colla soda. Si concentra il liquido chiarificato finchè segna circa 30° Baumé, e lo si abbandona quindi a un lento raffreddamento. La soluzione fra 79° e 56° lascia deporre degli ottaedri regolari la cui densità è 1,815 e che contengono 31 per 100 d'acqua. La loro composizione è rappresentata dalla formula:

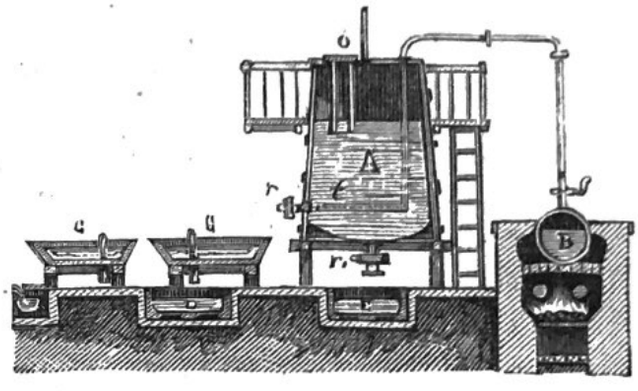


Fig. 149. — Preparazione del borace.

$$NaO,2BoO^3 + 5HO.$$

Ad una temperatura inferiore ai 56°, i cristalli che si depositano nelle soluzioni molto concentrate sono ancora ottaedri regolari. Quelli che si depongono in contatto d'un cristallo a 10 equivalenti d'acqua, in una soluzione leggermente sovrasatura, o spontaneamente a bassissima temperatura, sono prismi obliqui a 10 equivalenti d'acqua, simili al borace naturale o *tinkall*.

Vi sono dunque per il borace, come per molti altri sali, due forme cristalline corrispondenti a due gradi differenti di idratazione.

Litio (Li = *6,4; densità = 0,5936*). — Il *litio* fu ottenuto per la prima volta da Davy, ma, per così dire, solo in modo da constatare la sua esistenza. Bunsen e Mathiesen lo ottennero per via elettrica in quantità abbastanza considerevole per riconoscerne facilmente le proprietà.

Il litio è molto scarso in natura, ma tuttavia è discretamente diffuso; si trova in alcune acque minerali e nelle ceneri di molte piante, per esempio, del tabacco. È un metallo bianco come l'argento di cui ha lo splendore; è il più leggiero dei corpi solidi; è duttilissimo; in contatto dell'aria si ossida rapi-

damente e diventa quasi nero; brucia vivamente con luce bianca risplendentissima nell'ossigeno o nel cloro. Messo in contatto coll'acqua, la decompone anche a freddo con abbondante svolgimento d'idrogeno.

La *litina* (LiO = *14,4*) è il solo ossido di litio che si conosca; esiste in natura allo stato di combinazione coll'*acido silicico*, formando *silicati* multipli. La *litina* fu scoperta nel 1817 da Arfwedson nella petalite, nello spodumen, nella tormalina apira, nella trifillina; la si trova anche nell'ambligonite e sopratutto nella varietà di mica detta lepidolite. Quest'ossido è incoloro, somiglia a quelli del potassio e del sodio, è inodoro, assorbe facilmente l'acido carbonico dell'aria trasformandosi così in carbonato, che differisce da quelli di potassio e di sodio per questo che è meno solubile. La sua proprietà caratteristica è di attaccare fortemente il platino; scaldato al cannello sopra una lamina di platino, vi produce immediatamente una macchia nera. Lo si ottiene fondendo la *lepidolite* polverizzata con 60 per 100 di calce viva. Questo vetro, ridotto in polvere, è trattato con acido nitrico concentrato. Lo si evapora quindi fin che sia secco, e lo si riprende con acqua. Si precipita la calce mediante l'ossalato di ammoniaca e si separa il *cloruro di litio* con un miscuglio d'alcool assoluto e di etere. I composti di litio colorano la fiamma in rosso cremisino.

Cesio, Rudibio, Tallio. — Nella *Fisica* abbiamo parlato dell'impiego dell'*analisi spettrale* che permise di scoprire questi tre metalli (1). Il *cesio* non è stato ancora isolato. Il *rubidio* fu isolato da Bunsen decomponendo per mezzo del carbone il *carbonato di rubidio*. È un metallo bianco argenteo, la cui densità è 1,52; projettato sull'acqua la decompone e determina l'infiammazione dell'idrogeno che arde con una fiamma rosso violacea. I suoi composti sono isomorfi dei sali corrispondenti di potassio. Benchè non sieno abbondanti, il rubidio ed il cesio son tuttavia diffusi in natura più di quel che si creda, ed accompagnano spesso il potassio in molte acque e nelle ceneri delle piante. Il rubidio trovasi nella *lepidolite* che ne contiene 0,5 per 100; il cesio trovasi in natura allo stato di silicato doppio d'alluminio e cesio che contiene circa il 30 per 100 di ossido di cesio.

Il *tallio*, metallo avente il colore e la malleabilità del piombo, si fonde a 290° e distilla al calor rosso bianco; si altera rapidamente all'aria e forma un ossido solubile nell'acqua. Alla temperatura ordinaria non decompone l'acqua, per ciò per conservarlo lo si chiude in un vaso sotto uno strato d'acqua; scaldato all'aria arde con fiamma verde; si scioglie facilmente nell'acido solforico e nitrico; è invece poco solubile nell'acido cloridrico essendo il suo cloruro insolubile. La maggior parte dei suoi sali sono isomorfi di quelli del potassio. La sua densità è 11,9. Il *tallio* esiste in alcune piriti e blende: nella torrefazione di queste piriti per la preparazione dell'acido solforico col noto processo delle camere di piombo, il tallio si volatilizza e si deposita sulle parti fredde dei forni sotto forma di fuliggine; e fu in questa fuliggine di pirite che Crookes e Lanus lo scopersero quasi contemporaneamente mediante l'analisi spettrale. Quei depositi trattati con acqua bollente, abbandonano a questa il *solfato di tallio* impuro: la soluzione concentrata

(1) La scoperta del *rubidio* e del *cesio* avvenne nel 1860 per opera di Bunsen e Kirchoff.

e trattata con *acido cloridrico* produce un deposito bianco giallastro di *protocloruro di tallio*. Il sale, lavato e scaldato con *acido solforico*, dà il solfato puro, dal quale si precipita mediante una lastra di zinco il tallio metallico in pagliette cristalline brillanti.

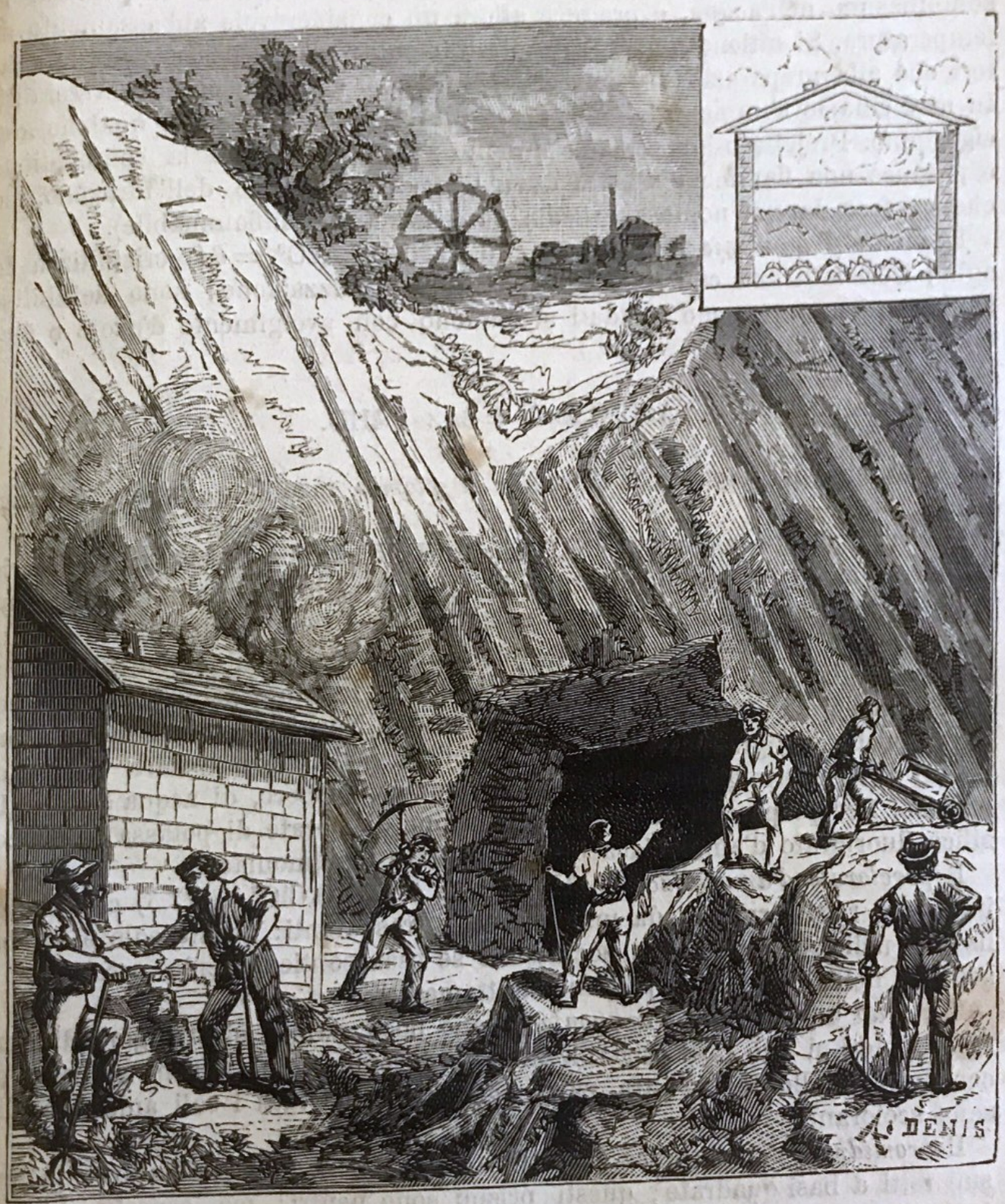


Fig. 150. — Forno da gesso.

Sali ammoniacali. — Abbiamo già fatto notare, parlando dei metalloidi, l'analogia di proprietà che presenta la soluzione di *gas ammoniaco* colle *soluzioni di potassa*. I *sali ammoniacali* sono infatti isomorfi dei *sali di potassa*. Come questi ultimi, essi non sono precipitati nè dall'*acido solfidrico* nè dai *solfuri* nè dai *carbonati alcalini*. Essi formano col *bicloruro di platino* un

precipitato giallo. Si distinguono tuttavia dai sali di potassa perchè scaldati con un alcali fisso svolgono *gas ammoniaco.*

L'*azotato d'ammoniaca* ($AzH^4O,AzO^5 = 80$) cristallizza facilmente in prismi poco distinti, lunghissimi, striati, simili a quelli dell'azotato di potassa. È solubilissimo nell'acqua, e produce allora un considerevole abbassamento di temperatura. Si ottiene questo sale direttamente: esso non serve nei laboratori che alla preparazione del *protossido d'azoto* e pei miscugli refrigeranti. In medicina lo s'impiega talvolta come diuretico, nella dose di qualche decigrammo. Projettato sul carbone ardente attiva fortemente la combustione e produce una fiamma rossastra dovuta alla combustione dell'idrogeno, ciò che gli fece dare il nome di *nitrum flammans* (nitro infiammabile).

L'*azotito d'ammoniaca* (AzH^4,AzO^3 o $AzH^3,HO,AzO^3, = 64$) cristallizza in aghi; i cristalli non contengono acqua di cristallizzazione; sono solubilissimi, e quando vengono scaldati si fondono con svolgimento d'azoto e formazione d'acqua:

$$AzH^4O,AzO^3 = 2Az + 4HO.$$

Lo si ottiene decomponendo l'*azotato di piombo* mediante *solfato d'ammoniaca.*

Il *clorato d'ammoniaca* (AzH^4O,ClO^5 o $AzH^3,HO,ClO^5 = 101,15$) cristallizza in lamine, come il *clorato di potassa*, o in aghi; è molto più solubile nell'acqua del *clorato di potassa;* ed è anche solubile nell'alcool. I cristalli di clorato d'ammoniaca si decompongono spontaneamente. Nel termine di alcuni giorni diventano gialli; la bottiglia è piena di un gas irritante per gli occhi e pel naso. Il calore lo decompone molto facilmente. Non bisogna mai operare che sopra pochi centigrammi e regolando molto il calore per evitare un'esplosione; avviene svolgimento d'ossigeno, di azoto, di cloro, di acqua e di acido azotoso. Per prepararlo si tratta la soluzione di clorato di potassa calda col silico-fluoridrato d'ammoniaca o col bitartrato d'ammoniaca.

Il *perclorato d'ammoniaca* (AzH^4O,ClO^7 o $AzH^3HO,ClO^7 = 117,5$) cristallizza in prismi retti terminati da un'ugnatura e trasparenti: questo sale è solubilissimo nell'acqua pura, ma pochissimo se essa contiene acido perclorico; è solubile nell'alcool; lo si prepara direttamente.

Il *clorito* e l'*ipoclorito d'ammoniaca* sono poco stabili; si ottengono direttamente; non si può farli cristallizzare; si decompongono appena si cerca di concentrare i liquidi; d'altra parte agiscono come tutti i sali ammoniacali; sono scoloranti.

Il *bromidrato d'ammoniaca* (AzH^4Br o $AzH^3,HBr = 96,3$) cristallizza in prismi retti a basi quadrate; questi prismi sono neutri; ma, esposti all'aria, ingialliscono e diventano acidi. Questo sale volatilizza col calore, senza provare decomposizione. Lo si prepara aggiungendo del bromo ad una soluzione d'ammoniaca, finchè questa ne sia saturata; la reazione è molto viva; la temperatura si eleva, vi è svolgimento d'azoto, perchè si possa produrre *ammonio* o *acido bromidrico.*

$$4AzH^3 \text{ o } Az^4H^{12} + 3Br = Az^3H^{12},Br^3 \text{ o } 3(AzH^4,Br) \text{ o } 3(AzH^3,HBr) + Az.$$

Il *bromato d'ammoniaca* (AzH^4O,BrO^5 o $AzH^3,HO,BrO^5 = 144,3$) non dà che cristalli microscopici, graniti, incolori, di sapor fresco; il calore li fa detonare fortemente; esso produce lo stesso effetto più prontamente e più facilmente ancora del clorato; è solubilissimo nell'acqua, sopratutto a caldo. Lo si ottiene trattando i bromati di barite o di calce col carbonato d'ammoniaca.

Il *joduro d'ammoniaca* o *jodidrato d'ammoniaca* ($AzH^4,I = 145,3$) è solubilissimo nell'acqua; è igrometrico e cristallizza difficilmente in cubi; volatilizza senza decomporsi quando viene scaldato al riparo del contatto dell'aria; ma all'aria si decompone; si svolge *ammoniaca*, e il sale prende un color bruno cambiandosi in *bijoduro*, NH^4,I^2. Tale effetto si produce anche, ma lentamente, sulla soluzione di questo sale che si colora sempre più. Si ottiene il joduro direttamente. Una volta formato, il bijoduro, quando è solido, perde la metà del jodio che contiene, si scolora, e ridiventa monojoduro colla sua esposizione all'aria.

Il *jodato di ammoniaca* (AzH^4O,IO^5 o $AzH^3,HO,IO^5 = 193,3$) è pochissimo solubile nell'acqua a freddo; 100 parti d'acqua ne sciolgono 2,59 a $+15°$ e 14,49 a $+100°$. Non lo si ottiene che in polvere cristallina, col raffreddamento di una soluzione satura bollente; ma se la soluzione non è stata fatta che a una temperatura di $+30°$ a $+40°$, coll'evaporazione spontanea si ottengono piccoli cristalli nei quali è facile riconoscere la forma cubica. È più stabile del clorato e del bromato d'ammoniaca; non si decompone spontaneamente; a $+150°$ si decompone producendo ossigeno, azoto, jodio e acqua.

Lo si prepara trattando l'ammoniaca col cloruro di jodio o coll'acido jodico.

Col *cloruro di jodio* si forma cloridrato e jodato d'ammoniaca; operando a caldo, col raffreddamento della soluzione, il jodato si deposita, mentre il cloridrato resta nell'acqua madre.

Il *fluoruro d'ammonio* o *fluoridrato d'ammoniaca* (AzH^4Fl o $AzH^3,HFl = 36$) cristallizza per sublimazione in prismi slegati; quando è secco, lo si può conservare senza alterazione; se è umido, sublimandolo svolge ammoniaca, e produce *fluoruro acido* o *fluoridrato di fluoruro d'ammonio*: AzH^4Fl,HFl.

È solubile nell'acqua ed un po' anche nell'alcool. Scaldato, si fonde e quindi si sublima. Quando è in soluzione nell'acqua, vi è sempre formazione di *fluoridrato di fluoruro*, che attacca il vetro e che può servire ad inciderlo.

Berzelius lo preparava scaldando in una storta di platino un miscuglio di cloruro d'ammonio col quarto del suo peso di fluoruro di sodio, i due sali essendo ben seccati e ridotti in polvere finissima: o in un crogiuolo di platino il cui coperchio è cavo e che si riempie d'acqua la quale si rinnova; bisogna scaldare gradatamente il fondo del crogiuolo.

L'*ammonio* forma parecchi *solfuri*, come il potassio e il sodio, mono, bi, tri, quadri, quinti e settisolfuri; tutti hanno un odore fetido dei più sgradevoli; è il solfuro d'ammonio quello che spesso si svolge dalle fosse delle latrine e che spande l'odore cattivissimo che si fa sentire sopratutto nei tempi umidi.

Il *monosolfuro d'ammonio* o *solfidrato d'ammoniaca* (AzH^4S o $AzH^3,HS = 34$) può prepararsi per via umida e per via secca; con quest'ultimo metodo si può ottenerlo in cristalli incolori trasparenti.

Tramanda un odore forte che ricorda quello dell'acido solfidrico, ma è molto più sgradevole; è solubilissimo nell'acqua. Quando lo si è ottenuto per via umida, può cristallizzare nella bottiglia che ha servito a prepararlo.

Preparato in entrambi i modi è affatto incoloro, quando sia messo al riparo del contatto dell'aria; ma se questo gas è in contatto col sale prodotto, si colora immediatamente, l'acido solfidrico assorbe l'ossigeno per produrre acqua e solfo; questo si scioglie nel solfuro, il quale nello stesso tempo perde ammoniaca che si forma. Il sale diventa così un polisolfuro in cui la proporzione del solfo è tanto maggiore e la colorazione perciò tanto più forte, quanto maggior aria è intervenuta. Bisogna liberare dall'aria gli apparecchi, se si vuole ottenere un prodotto incoloro.

Per prepararlo per via umida, si monta un apparecchio di Woulf, come per l'acido solfidrico; questo apparecchio è composto di una bottiglia a tubulature in cui si fa svolgere l'acido solfidrico per mezzo del solfuro di ferro, dell'acqua e dell'acido solforico. Il gas passa in una seconda bottiglia contenente soltanto acqua destinata a lavarlo e purificarlo, indi in una terza, contenente la metà di un volume di ammoniaca diluita nell'acqua e di cui si tiene in serbo l'altra metà: la bottiglia in cui si trova l'ammoniaca deve essere raffreddata per impedire la volatilizzazione dell'ammoniaca: si fa passare lentamente il gas solfidrico finchè ve ne sia in eccesso, indi si aggiunge l'altra metà dell'ammoniaca; l'operazione aveva prodotto il *solfidrato di solfuro di ammonio*, $AzH^3 + 2HS = AzH^4S,HS$; aggiungendo l'altra parte di ammoniaca si ottiene 2 (AzH^4,S).

Il *bisolfuro d'ammonio* ($AzH^4S^2 = 50$) non è conosciuto che allo stato di soluzione; è colorato in giallo chiaro, ha lo stesso odore del monosolfuro, e non si comporta come una solfobase. Per prepararlo, si aggiungono alla soluzione del monosolfuro fiori di solfo ben lavati con acqua distillata; la bottiglia deve essere ben riempita e quindi tappata; si lascia digerire fin che il solfo si scioglie. Non serve che nei laboratori come reagente.

Il *quintisolfuro di ammonio* ($AzH^4S^5 = 98$) è volatile e cristallizza in prismi perfettamente distinti a base quadrata, terminati da una punta; sono colorati in rosso aranciato; si alterano prontamente all'aria, sopratutto se è umida, con produzione di solfuro di ammonio, di iposolfito d'ammoniaca e solfo.

L'acqua lo scioglie, ma altresì lo decompone: 3 equivalenti di solfo si depositano, rimane bisolfuro in soluzione. Il solfo che si deposita è solfo molle. L'alcool scioglie il quintisolfuro senza decomporlo immediatamente; ma si vedono tosto formarsi dei cristalli di solfo; e rimane del bisolfuro, come quando si opera coll'acqua.

Il quintisolfuro di ammonio si ottiene facilmente distillando un miscuglio intimo di quintisolfuro di potassio e di cloruro d'ammonio.

$$KS^5 + AzH^4,Cl = KCl + AzH^4S^5.$$

Il *settisolfuro di ammonio* ($NH^4,S^7 = 112$) è colorato in rosso rubino, sotto forma di cristallini indeterminati. È abbastanza stabile; si può conservarlo facilmente in una bottiglia, purchè sia piena, ben tappata e riparata dalla luce. È insolubile nell'acqua; l'acido cloridrico non lo decompone che lenta-

mente. Lo si è ottenuto lasciando raffreddare sotto una campana di vetro una soluzione calda di quintisolfuro; si volatilizza una parte di solfuro di ammonio, un'altra parte resta in soluzione, e il settisolfuro si deposita in fondo alla soluzione. Questi cristalli si formano anche per la decomposizione spontanea dei cristalli di quintisolfuro. Non ha analogo nei solfuri di potassio, ecc.

Si conosce un altro *solfuro di ammonio* detto *liquido fumante di Boyle*, la cui composizione non è stata determinata; è un liquido giallo scuro che spande abbondanti fumi quando lo si mette a contatto dell'aria: questi densi fumi risultano dalla decomposizione del vapore che esso spande, e che l'ossigeno dell'aria cambia in sali non volatili. Per prepararlo si fa un miscuglio intimo di 1 parte di fiori di solfo, di 2 di calce viva e di 2 di cloruro di ammonio perfettamente polverizzati; si scalda in una storta a cui si adatta un palloncino tubulato previamente seccato e che bisogna raffreddare.

Si conoscono ancora altre combinazioni di questo genere le quali si preparano facendo passare in un tubo di porcellana scaldato al rosso nascente il gas ammoniaco ed il vapore di solfo; nelle parti fredde del tubo e nell'allunga che vi si adatta, si depositano grossi cristalli gialli, i quali sono un altro solfuro d'ammonio di cui non si sono determinate le proporzioni. Se si portasse la temperatura del tubo al rosso vivo si otterrebbe un altro solfuro incoloro, che sembra essere il monosolfuro, ma che ne differisce tuttavia per una maggiore volatilità.

Il *solfato d'ossido d'ammonio* o *di ammoniaca* (AzH^4O,SO^3 o $AzH^3,HO,SO^3 = 66$), cristallizza nello stesso modo del solfato di potassa; è decomposto dal calore; si forma acqua, azoto e solfito di ammoniaca che si condensa sulle pareti fredde del vaso dove lo si scalda; tuttavia una piccola quantità di solfato si sublima senza decomporsi; il suo sapore è salato, amaro, sgradevole. L'acqua ne scioglie una quantità eguale alla metà del suo peso alla temperatura ordinaria, ed eguale al suo peso a quella dell'ebollizione; non si può ottenere una cristallizzazione regolare che coll' evaporazione spontanea d'una soluzione saturata a freddo. Il *solfato d'ammoniaca* è affatto insolubile nell'alcool anidro; ma si scioglie in piccola quantità nell'alcool la cui densità è 0,905.

Lo si prepara in grande per mezzo dei liquidi provenienti dalla distillazione delle materie animali, principalmente delle ossa impiegate nella fabbricazione del carbone animale, da quelli risultanti dalla distillazione del carbon fossile pel gas illuminante e dalle orine putrefatte. Tutti questi liquidi contengono *carbonato di ammoniaca*. Si può ottenerne il *solfato* trattandoli con acido solforico o col solfato di ferro, o filtrando questi liquidi attraverso pietra da gesso che è solfato di calce idrato: questo sale è poco solubile; il carbonato d'ammoniaca, filtrandovi a traverso, opera una doppia decomposizione da cui risulta carbonato di calce insolubile e solfato di ammoniaca solubilissimo che filtra:

$$CaO,SO^3 + AzH^4O,CO^2 = CaO,CO^2 + AzH^4O,SO^3.$$

Il *solfato d'ammoniaca* così ottenuto trascina con sè l'olio empireumatico che si toglie via durante la concentrazione, poichè sale alla superficie tanto più

facilmente quanto più si concentra la soluzione. Quando la soluzione è abbastanza concentrata, la si fa colare nei cristallizzatoi dove, se si vuole, la si evapora fino a siccità; indi si scalda sul piano di un forno a riverbero alla temperatura del rosso nascente; si scacciano o si decompongono così i prodotti pirogenati che coloravano il solfato di ammoniaca; una piccolissima porzione del sale si decompone; non è più mescolato che col carbone residuo della decomposizione delle materie organiche. Quando si trattano quelle materie col solfato di ferro, l'ossido di ferro trascina seco la maggior parte dei prodotti pirogenati, in modo che la purificazione è più facile. Quando il sale è stato calcinato, lo si discioglie in una volta e mezza il suo peso di acqua bollente; si filtra per separare il carbone e lo si riceve nei cristallizzatoi. Quanto alle urine putrefatte, si preferisce farne svolgere l'ammoniaca scaldandole colla calce, come si pratica pel sale ammoniaco: i vapori ammoniacali sono ricevuti in vasi contenenti acido solforico a 50 o 53 gradi al più. Nei laboratori lo si prepara versando lentamente l'ammoniaca nell'acido solforico a cui si aggiunge due volte il suo volume d'acqua, e non l'acido solforico nell'ammoniaca, perchè la temperatura elevandosi molto per la combinazione, ci sarebbe una gran parte dell'ammoniaca che, non essendo neutralizzata, si svolgerebbe.

Il *solfato d' ammoniaca* è impiegato in grande quantità nelle arti per la fabbricazione dell'*allume ammoniacale;* entra altresì nella confezione degli ingrassi, perchè, a contatto del carbonato di calce, dà una lenta produzione di carbonato di ammoniaca che in parte volatilizza ed è assorbito in vapori dalle foglie, in soluzione dalle radici, per fornire l'azoto alle piante.

Il gas ammoniaco anidro può combinarsi coll'acido solforico anidro; ma il prodotto che è stato chiamato *solfamido* ($AzH^2SO^3 = 57$) non ha alcuna delle proprietà del solfato d'ammoniaca. La combinazione dei due corpi si opera energicamente; il composto è polverulento, solubile nell'acqua, può esser neutro, o avere un eccesso di acido corrispondente esattamente al solfato acido d'ammoniaca, ed è rappresentato dalla formula $3AzH^3,4SO^3$, e spesso si ottiene un miscuglio dei due.

A tal uopo si fanno arrivare i vapori di acido solforico anidro in una bottiglia perfettamente asciutta e circondata da un miscuglio refrigerante; quei vapori si condensano tappezzando le pareti di fiocchi nevosi. Quando la quantità di acido condensato ha tappezzato di un sottile strato tutte le pareti, si cessa di far giungere i vapori acidi e si fa passare il gas ammoniaco previamente seccato sulla calce. Bisogna mantenere il miscuglio refrigerante, perchè la temperatura si eleva durante la combinazione che si compie rapidamente, dal principio dell'operazione fino a che si è ottenuto il prodotto acido: una volta giunti a questo punto, l'assorbimento dell'ammoniaca non si effettua che con estrema lentezza e molta difficoltà. Per agevolare l'azione si stacca, per mezzo di un filo di platino ricurvo e appiattito alla sua estremità, lo strato depositatosi sulle pareti, e si ricomincia a far passare il gas ammoniaco assai lentamente; se si vuole giungere a convertire il tutto in combinazione, senza eccesso di acido, bisogna far passare la bottiglia sotto una campana piena di gas ammoniaco secco sopra il mercurio: a tale intento si chiude l'apertura della bottiglia con carta forte

ben secca; si mantiene l'apparecchio finchè non vi sia più assorbimento, ciò che richiede parecchi giorni. Il prodotto ottenuto così è polverulento e sembra, al microscopio, composto di grani sferoidali. È solubile nell'acqua, e si trasforma prontamente in solfato di ammoniaca.

Se scaldasi la soluzione ad una temperatura superiore a $+50^{\circ}$, la trasformazione operasi rapidissimamente, cosa che è agevole riconoscere dal modo come si comporta col cloruro di bario, che produce allora un precipitato di solfato di barite, ciò che non fa la soluzione di *solfamido*. Un simile risultato mostra, adunque, che, in quest'ultimo corpo, l'acido solforico ha cangiato di natura e di proprietà. Arrestando l'operazione nel momento in cui l'assorbimento dell'ammoniaca cessa di farsi rapidamente, ottiensi la combinazione $3AzH^3,4SO^3$, che, per mezzo della fusione, in una corrente di gas ammoniaco, è scevra della combinazione neutra. Dopo il raffreddamento, il prodotto si solidifica in massa cristallina; per fonderlo si fa passare una corrente di gas ammoniaco, perchè, senza di ciò, sarebbevi contatto dell'aria e decomposizione di questo corpo; si svolgerebbe dell'*azoto* e del *solfito d'ammoniaca;* il solfato d'ammoniaca acido che rimane si volatilizzerebbe. Quando è puro arrossa la carta di tornasole, è solubile nell'acqua; la soluzione non è precipitata dal cloruro di bario reso acido; ma ove si faccia bollire la soluzione alla quale venne aggiunto questo cloruro, non va molto che si vede precipitare del solfato di barite, attesochè questa temperatura determina, come nel composto neutro, la formazione del solfato di ammoniaca. L'alcool non lo scioglie ed anzi lo precipita dalla sua soluzione acquosa: non si sa tuttavia se il corpo precipitato abbia la stessa composizione. L'acido solforico monoidrato lo scioglie a freddo senza decomposizione: ma, se si scalda, avviene un forte sprigionamento di acido solforoso. Da siffatta reazione potrebbesi trarre una conclusione, se non certa, per lo meno possibile; ed è che, in questo prodotto, il quale non precipita la soluzione acida di cloruro di bario, non esista l'acido solforico, ma bensì l'acido solforoso: si ponno dunque assegnare ipoteticamente a questo composto due formole differenti da quella che è stata data, AzH^3SO^3. Se quello che si produsse nella combinazione è veramente acido solforoso, uno degli equivalenti di ossigeno di SO^3 ha dovuto portarsi sopra AzH^3, poichè non se n'è sviluppato, e dare Az^3HO; ma come mai sono aggruppati questi tre corpi semplici? è forse dell'ammonio $Az\overset{H^3}{H}$ nel quale 1 equivalente d'ossigeno è sostituito ad 1 equivalente d'idrogeno e che si potrebbe scrivere $Az\overset{H^3}{O}$, o veramente dell'amidogeno ed 1 equivalente di acqua, $AzH^2 + HO$?

Il *solfito neutro d'ammoniaca* (AzH^4O,SO^2 o $AzH^3,HO,SO^2 = 58,60$) cristallizza in prismi a sei lati terminanti con una punta a sei facce, ha un sapore salato, acre, solforoso; è solubilissimo nell'acqua, che, alla temperatura ordinaria ne scioglie una quantità eguale al suo peso; è molto più solubile a caldo. I cristalli contengono equivalente o $13\,^1/_2$ per cento d'acqua; è insolubile nell'alcool che lo precipita dalla sua soluzione acquosa.

Il calore lo decompone; la metà dell'ammoniaca si svolge; in seguito, elevandosi la temperatura, si forma un sublimato che è del bisolfito anidro. Il

solfito neutro si trasforma in solfato pel contatto dell'aria: questo solfito ha una reazione alcalina; e quando è mutato in solfato, è neutro ai reattivi colorati.

Lo si prepara facendo passare una corrente di gas acido solforoso nell'ammoniaca liquida; si fa uso di un apparato di Woulf. La bottiglia nella quale si opera la combinazione deve essere raffreddata con una mescolanza di ghiaccio e di sale, altrimenti gran parte dell'ammoniaca si sprigionerebbe per effetto dell'inalzamento di temperatura prodotto dalla combinazione. Si fa passare il gas pressochè fino a saturazione. Il sale finisce per cristallizzarsi; ma ad operazione terminata, scaldando leggermente la bottiglia, i cristalli si sciolgono, e il liquido della bottiglia si versa poi in una capsula che si fa raffreddare per ottenere una nuova cristallizzazione.

Il *bicarbonato d'ammoniaca* ($AzH^4O,HO,2CO^2 = 79$) produce dei cristalli della forma medesima di quelli del carbonato di potassa, che contengono 1 equivalente di acqua di combinazione e non di cristallizzazione; si può considerarlo come acqua basica la cui proporzione è di 11,4 per 100 di sale. È inodoro: il suo sapore è piccante; il calore lo decompone: perde un equivalente d'acqua, ed il quarto dell'acido carbonico, e si trasforma in sesquicarbonato che si sublima; volatilizza spontaneamente senza decomposizione; quando è chiuso in una bottiglia ben turata, i vapori prodotti formano cristalli alla parte superiore del vaso, come succede colla canfora. Cento parti d'acqua ne sciolgono 16,66 alla temperatura di $+10°$. Senza dubbio sarebbe più solubile a caldo, ma in tal caso non potrebbesi ottenere una soluzione più concentrata se non scaldando sotto pressione in un'atmosfera di acido carbonico, poichè, all'aria libera, la soluzione perde acido carbonico partendo dalla temperatura di $+36°$.

Facendo bollire per un dato tempo, il sale finisce per essere trasformato in sesquicarbonato: se si continua l'ebollizione, non rimane che il carbonato neutro. Il *bi* ed il *sesquicarbonato d'ammoniaca* si uniscono in diverse proporzioni; spesso queste combinazioni variabili si producono durante la soluzione a caldo, e cristallizzano col raffreddamento.

Questo sale può essere preparato con varii mezzi. Il carbonato ordinario del commercio, che è il sesquicarbonato, può essere rappresentato da 1 equivalente di bicarbonato più 1 di carbonato neutro; ove lo si esponga all'aria dopo averlo ridotto in polvere, perde a un dipresso il terzo della sua ammoniaca, e resta del bicarbonato. Ove facciasi una soluzione concentrata di questo sale, e vi si aggiunga dell'alcool, il bicarbonato si deposita, ed il bicarbonato neutro resta sciolto. Si può altresì prepararlo saturando l'ammoniaca di acido carbonico, in un apparecchio di Woulf.

Sesquicarbonato d'ammoniaca ($2AzH,4O,3CO^2 = 118$). Questa è la sola combinazione che si cerchi di ottenere nell'industria. Si può considerarlo come il risultato della combinazione di 1 equivalente di bicarbonato con 1 di carbonato neutro, quando è stato appena fabbricato; ma, in capo ad un certo tempo di esposizione all'aria, la proporzione di bicarbonato aumenta. Il sesquicarbonato si produce nella putrefazione di sostanze organiche azotate, e si otteneva una volta colla distillazione secca di materie animali (ossa, corna, unghie, colla, ecc., ecc.), ma quel metodo fu abbandonato, perchè gli olii em-

pireumatici volatilizzandosi insieme al sesquicarbonato lo rendevano sempre impuro.

Lo si ottiene spesso coll'azione del calore scaldando una mescolanza ad equivalenti eguali di cloridrato d'ammoniaca o di cloruro d'ammonio e di

Fig. 151. — Fabbrica di stoviglie.

carbonato di calce (creta). Si forma del cloruro di calcio fisso e del carbonato d'ammoniaca volatile.

$$AzH^4Cl + CaO,CO^2 = CaCl + AzH^4O,CO^2.$$

Ma sotto l'influenza del calore, il carbonato neutro che si forma perde una

porzione della sua ammoniaca, e sempre si raccoglie del *sesquicarbonato*. Ad evitare quanto è possibile siffatta perdita, si fa arrivare negli apparecchi di condensazione dell'acido carbonico sotto pressione, il quale va ad aggiungersi a quello del carbonato neutro per costituire il sesquicarbonato. L'acido carbonico in eccesso in uno dei vasi passa nel seguente, e così di seguito; la perdita di acido carbonico non è da paragonarsi a quella dell'ammoniaca. Questo sale forma nei recipienti una densa crosta bianca, composta di cristalli fra loro incrociati che non contengono acqua di cristallizzazione. Quando vogliasi sublimato, fa mestieri maneggiare il calore con molta diligenza e precauzione, poichè se elevasi di soverchio la temperatura, i due gas si separano e non si combinano che imperfettamente, benchè in presenza l'uno dell'altro. (Barruel.)

CAPITOLO III.

Metalli alcalino-terrosi. — Calcio. — Bario. — Stronzio.

Metalli alcalino-terrosi. — Il *calcio*, il *bario* e lo *stronzio*, presentano tra loro grandi analogie; essi formano coll'ossigeno un protossido a base energica ed un biossido neutro. Danno, col cloro, un solo cloruro che assorbe grandi quantità di gas ammoniaco. I carbonati di questi tre corpi sono *isomorfi*. Questi metalli presentano all'analisi spettrale bellissimi spettri caratteristici; le righe del *calcio* sono ranciate, con una striscia verde ed una riga turchina; quelle dello *stronzio* sono parecchie righe rosse distinte da quelle del *potassio* e del *litio*, ed una riga ranciata ed una riga turchina. Lo spettro del *bario* si compone di una serie di righe brillanti che si estendono dalla riga *C* dello spettro nel ranciato fino alla riga *H;* le più belle sono le righe verdi.

Calcio (Ca = *20*). — Il *calcio* è il metallo che serve di radicale al calce, puro, è un metallo prezioso, bianco, tendente al giallo, con splendore metallico; brucia a contatto dell'aria, per prendervi dell'ossigeno e divenirvi la sostanza stessa della quale è la base: il *protossido di calcio* o *calce*.

Il metallo calcio fu scoperto da Davy nel 1808 essendo egli stato il primo che riuscì ad estrarlo per mezzo della pila voltaica (1). Citasi anzi un'esperienza molto strana, alla quale diè luogo la produzione di esso. Quando si gettano nell'acqua de' pezzi di *fosfuro di calcio*, questo composto si decom-

(1) Fu preparato da Bunsen allo stato di purezza nel 1855. Il calcio è un metallo malleabile, lucente, di color giallo, esposto all'aria seeca non si altera prontamente, ma nell'aria umida si copre quasi subito di uno strato di idrossido. Decompone l'acqua e si fonde al calor rosso: scaldato all'aria brucia spandendo una viva luce gialla. (Gabba.)

pone per dare il fosforo che contiene all'idrogeno dell'acqua, e formare per tal modo dell'*idrogeno fosforato*. Ora, quest'idrogeno fosforato sfugge a bolle che si succedono rapidamente e vanno a scoppiare alla superficie pigliando fuoco, sicchè sembra che sia l'acqua stessa che abbrucia.

Ma, dopo Davy, non potevasi ancora estrarre il *calcio* se non in piccola quantità, e soltanto coll'azione della pila: fu nel 1857 che Liès-Bodard e Jobin presentarono all' Accademia un processo *chimico* atto ad estrarlo in quantità maggiori. Questo processo consiste nel prendere del *joduro di calcio* e nel trattarlo col *potassio* in un crogiuolo di ferro turato con coperchio a vite. Il *calcio* si svolge e divien libero.

Protossido di calcio o **calce** (CaO = *28*). — La *calce* è tra gli elementi più abbondantemente diffusi alla superficie della terra; trovasi allo stato di *carbonato* (creta, marmo, ecc.) allo stato di *solfato* (gesso, alabastro, anidrite); allo stato di *fosfato* esiste nella fosforite; come *fluoruro* nello spato fluore: come silicato, infine, la si trova nella maggior parte delle rocce cristalline. Le sue applicazioni industriali sono comunemente note.

La *calce* è bianca, amorfa; la sua densità è 3,3; è infusibile e indecomponibile dal calore. Essa è molto caustica; quando si versa un po' d'acqua sopra frammenti di calce anidra, il liquido è prima assorbito senza alcun altro fenomeno apparente; ma bentosto la calce si scalda e riduce in vapori una parte dell'acqua che era penetrata ne' suoi pori; in pari tempo, si gonfia, si screpola e cade in polvere. Il prodotto così ottenuto è *idrato di calce* CaO, HO. Il calore svoltosi in questa idratazione è estremo e capace di elevare a 300° la temperatura di un corpo tuffato nella sua massa. Questa calce idrata viene chiamata *calce spenta*, mentre la calce anidra chiamasi *calce viva*. Il *latte di calce* è calce estinta, stemperata in alquanta acqua; ove al latte di calce si aggiunga una maggior quantità d'acqua, e dopo aver agitato la miscela lo si lasci depositare, ottiensi al disopra del liquido deposto un liquido limpido che chiamasi *acqua di calce*.

La calce spenta è una polvere bianca porosa, poco solubile nell' acqua fredda ed ancor meno nell'acqua calda, il che spiega perchè l'acqua di calce preparata a freddo si intorbida quando venga scaldata; ha reazione alcalina ed assorbe facilmente l'acido carbonico dell'atmosfera; scaldata al rosso si decompone in ossido di calcio ed acqua.

Tutte le varietà di calcari naturali, benanco le conchiglie e le madrepore vive, ponno servire alla fabbricazione della calce. Tuttavia applicasi a tal uso il *calcare grossolano* o la *pietra da calce*. La decomposizione si fa in fornaci che, a seconda del loro impianto, fanno un lavoro intermittente o continuo. La forma di coteste fornaci è molto variabile, ed ogni fabbricante adotta quella che gli offre maggior vantaggio a norma delle condizioni di paese, di situazione, ecc., nelle quali si trova. Sonovi fornaci da calce scaldate a legna, a torba, a carbon fossile. Noi descriveremo soltanto queste ultime, a fine di far comprendere l'operazione.

In coteste fornaci (fig. 152), che hanno l'altezza di 8 a 10 metri, il combustibile è abbruciato sopra una grata laterale *A*. La fiamma ed i prodotti della combustione salgono per un condotto verticale *B*, ed entrano nel forno da tre aperture *C* praticate a 2 metri circa al disopra del suolo, su tre punti

equidistanti in un piano orizzontale. Dal lato opposto al focolare trovasi un vano *D* al basso della fornace, che serve all'estrazione della calce cotta. Spesso al disopra del camino *E*, si stabilisce una cappa di lamiera *F*, per attivare e regolare il tiraggio; havvi in questa cappa una porta *G* pel caricamento della pietra. Quando si comincia a disporre la fornace per l'operazione formasi, con delle grosse pietre, una vôlta a secco al disopra della soglia, e si riempie la fornace di pietre spezzate di egual volume; si fa un fuoco di sarmenti secchi sotto la vôlta *D*, e, tostochè il calore è portato al rosso fino a circa 2 metri al disopra, si cessa di far fuoco in *D*, ma si aumenta il riscaldamento dal focolare *A*. Il calore sviluppato cuoce la pietra nelle regioni superiori del forno. Di dodici in dodici ore togliesi la calce che trovasi al basso del cilindro e si carica dal disopra una quantità equivalente di pietre calcari. Non si sospende se non quando siavi da fare qualche riparazione. La calce cotta a questo modo non è lordata dalle ceneri del combustibile, ed offre maggior regolarità nella sua cottura.

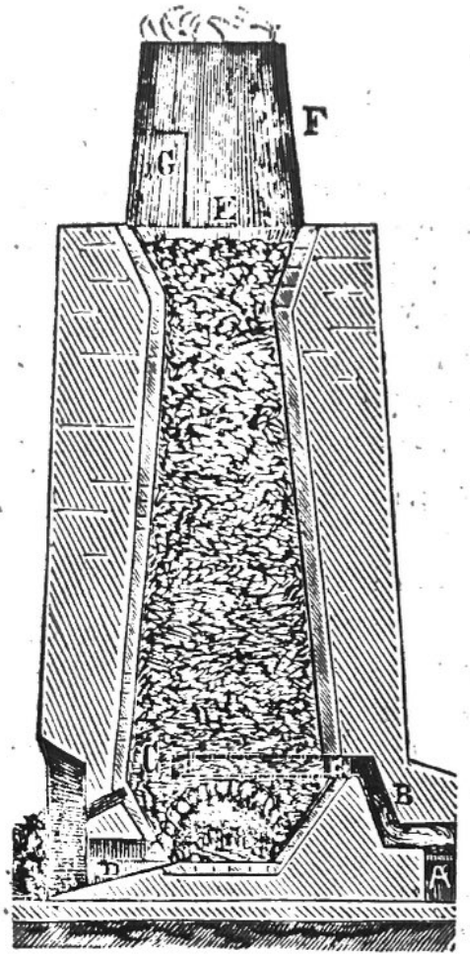


Fig. 152. — Forno da calce a carbon fossile.

È cosa evidente che la natura delle pietre assoggettate alla calcinazione influisce su quella della *calce caustica* ottenuta. Si distingue perciò la calce in *calce aerea*, così chiamata perchè indurisce solo in seno all'aria, e che s'impiega nelle costruzioni ordinarie, ed in *calce idraulica*, vale a dire che si solidifica prontamente sott'acqua. La calce aerea si suddivide poi in calce grassa e calce magra.

La *calce grassa* proviene dalla calcinazione dei calcari pressochè puri; essa è bianca; *spegnendosi*, essa produce svolgimento di calore e raddoppia di volume; è dolce e untuosa al tatto; coll'acqua essa forma una pasta coesiva e grassa (1).

La *calce magra* proviene dai calcari impuri contenenti un po' di magnesia, di ossido di ferro e di argilla; essa è grigia; *spegnendosi*, sviluppa poco calore ed aumenta pochissimo di volume; forma coll'acqua una pasta corta e poco coesiva. Le *calci idrauliche* sono ordinariamente gialle; esse si scaldano poco, si disgregano difficilmente ed aumentano di poco il loro volume coll'estinzione. Formano coll'acqua una pasta corta, la quale all'aria non prende che una mediocre consistenza, mentre invece s'indurisce notevolmente sott'acqua dopo qualche tempo. Queste calci risultano dalla calcinazione di un

(1) La calce grassa oltre al servire alla preparazione delle malte, serve a molti altri usi: alla depurazione del gas illuminante, della potassa, della soda caustica e del cloruro di calce, serve nella concia delle pelli, nella fabbricazione delle candele steariche, nella raffinazione dello zucchero, nella tintoria per preparare i tini d'indaco, ecc.

calcare contenente da 10 a 30 per cento di argilla. Entro questi limiti la calce è tanto più *idraulica*, vale a dire s'indurisce tanto più presto in quanto più argilla essa contiene.

Il *cemento* è una varietà di *calce* che, mista coll'acqua, si solidifica in pochi istanti, sia all'aria, sia sotto l'acqua. Può essere guazzato ed applicato come il gesso. Si ottiene mediante la calcinazione di calcari che contengono da 30 a 60 per 100 di argilla. Il *cemento di Portland* è stato fabbricato per la prima volta nel 1824 da Tomaso Apsden, di Leeds; ma quattordici anni prima di quell'epoca, Vicat aveva già indicato i mezzi di ottenere una calce *idraulica* ed il suo sistema era stato applicato su piccola scala a Meudon.

Il metodo adottato dai primi inventori, e che consiste nel mescolare della calce con dell'argilla ed a calcinare il prodotto, rassomiglia poco al metodo attualmente in pratica. Oggigiorno si mescolano intimamente nelle proporzioni richieste la pietra calcare e l'argilla; si fa seccare la miscela, poi si opera la cottura e finalmente la macinazione. Il *cemento* ottenuto in tal modo ha il vantaggio di essere più omogeneo, e si risparmia un'operazione, poichè non fa di mestieri ridurre anticipatamente la pietra calcare in calce.

La composizione esatta del *cemento di Portland* non è mai stata accuratamente determinata. Ben conosciamo le proporzioni degli elementi costitutivi, ma non sappiamo se trovinsi allo stato di combinazione chimica. La teoria più probabile sarebbe la seguente: durante la cottura, il *silicato d'allumina* si decompone, l'allumina esercita allora la sua azione sulla calce come un acido, e prendendo il posto di una parte dell'acido carbonico, eliminato dalla cottura, viene a costituire un *alluminato di calce*. La silice libera dal canto suo si combina colla calce e forma del *silicato di calce*.

Si chiamano *malte* le sostanze destinate ad unir tra loro i materiali di costruzione. S'induriscono col tempo e contraggono una forte aderenza per le pietre colle quali sono a contatto. Le malte ordinarie sono miscugli di calce spenta e sabbia; s'induriscono a contatto dell'aria e prendono in un tempo più o men lungo una grande durezza. Le malte idrauliche s'induriscono sotto l'acqua; sono il risultato della mescolanza di calce idraulica e di sabbia, o della mescolanza di calce grassa e di materie argillose cotte, come tegole, stoviglie, mattoni pesti o rocce vulcaniche, come le *pozzolane*, rocce abbondantissime presso al Vesuvio colle quali i Romani formarono quelle malte che, nei loro monumenti, hanno resistito agli sforzi dei secoli.

Il *betone (smalto da fondamenta)* è una mistura di materiali idraulici con dei ciottoli e delle piccole pietre angolose. Fabbricato sul luogo ed applicato a strati sovraposti sopra un terreno umido, vi si solidifica e forma un suolo impermeabile. Perciò si stabiliscono sopra di questo smalto i pilastri dei ponti, e si fanno con esso grossi prismi di pietra artificiali impiegati nelle fondazioni delle dighe lungo il mare ed i fiumi.

La teoria della solidificazione delle calci e delle malte è semplicissima. Le malte aeree acquistano a poco a poco una grandissima durezza, perchè l'acido carbonico dell'aria trasforma lentamente la loro calce idrata in carbonato insolubile, che acquista una grande aderenza pei granelli di sabbia. La calce non può essere impiegata da sola per riunire le pietre di un edifizio, perchè solidificandosi essa subisce un ritiro e lascia un vuoto fra le differenti sue

parti. La sabbia fa scomparire questi inconvenienti e determina un'aderenza perfetta fra le malte ed il materiale. La solidificazione della calce e delle malte idrauliche è dovuta alla circostanza che l'argilla, la quale esiste allo stato di divisione estrema in quelle calci e in quelle malte idrauliche, è stata privata d' acqua mediante la calcinazione nel tempo stesso che il calcare perdeva acido carbonico e si trasformava in calce viva. A contatto dell'acqua e della calce, l'argilla tende non solo ad idratarsi, ma eziandio ad impadronirsi della calce per formare un *silicato doppio di allumina e di calce*, o un *silicato di calce* e un *alluminato di calce*, composti insolubili, e capaci di acquistare una grande durezza.

Fluoruro di calcio ($CaFl = 38$). — Questo corpo, chiamato anche *fluorite* o *spato fluore*, s'incontra frequentemente ed in gran quantità nella natura (1); è cristallizzato in cubi presentanti talvolta le faccette conducenti all'ottaedro regolare. È spesso colorato di belle tinte gialle, verdi o violette; la sua densità è 3,15. Molte varietà di questa sostanza sono fosforescenti quando se ne scalda la polvere ad un calore vicino al rosso. È insolubile nell'acqua, inalterabile all' aria; il calore non lo decompone. Serve nei laboratorj alla preparazione dell' *acido fluoridrico;* lo si adopera qualche volta come fondente in metallurgia perchè fa entrare facilmente in fusione i *solfati di calce* e di *barite*, e reciprocamente.

Carbonato di calce ($CaO,CO^2 = 50$). — Il *carbonato di calce* è il sale sparso in maggior abbondanza nella natura; esso costituisce, non solo delle rocce, ma dei terreni appartenenti a tutte le età delle formazioni geologiche, dai terreni primitivi sino ai terreni d'alluvione più recenti, sotto forma di marmi di varia natura, saccaroidi o compatti, di calcari di ogni forma, spesso pieni di frantumi di conchiglie marine, fluviatili o terrestri; la *creta*, le *marne* sono parimenti calcari più o men puri. Le conchiglie sono pressochè intieramente composte di *carbonato di calce*, ed in molte contrade marittime, esse servono alla fabbricazione della calce; i coralli, ecc., il guscio dei crostacei ne contengono, e così anche le ossa degli animali vertebrati. Una circostanza molto notevole è che la quantità di *fosfato di calce* diminuisce, e quella di *carbonato di calce* aumenta a misura che gli animali appartengono ad ordini meno elevati. I gusci delle uova sono pur essi di *carbonato di calce*. Perciò, nelle fattorie dei paesi ove il suolo non ne somministra, si mettono delle grosse zolle di creta che le galline vanno a beccare per istinto, a fine di provvedere alle loro uova la materia necessaria. Bene spesso se ne trova in cristalli, le cui forme variano di molto, comechè derivanti tutte da una stessa forma primitiva che è il romboedro, e costituisce in tal modo una prima varietà che è la più copiosa e che venne distinta col nome di *spato d'Islanda* o *spato calcare*.

Tutte le forme secondarie di questa prima specie possono essere facilmente ricondotte al romboedro per mezzo del clivaggio. Le belle varietà che ci vengono dall'Islanda, che sono di una limpidezza e di una purezza perfetta, ed i cui bei romboedri si vendono molto cari, risultano dal clivaggio di grossi

(1) Il fluoruro di calcio si trova in piccola quantità anche nelle ceneri delle piante, nelle ossa e nello smalto dei denti. (GABBA.)

cristalli della forma dodecaedra scalena (varietà chiamata *metastatica*); servono ad esperimenti di polarizzazione, ed a mostrare il fenomeno della doppia rifrazione (FISICA. *Ottica*).

La seconda varietà di *carbonato di calce*, che chiamasi *arragonite*, ne va distinta per una forma cristallina incompatibile colla precedente. La forma dominante è un prisma esaedro, prodotto dalla riunione di prismi dritti romboidali.

Il *carbonato di calce* è, come si vede, un corpo dimorfo. L'analisi chimica avendo rinvenuto in molte varietà di arragonite delle quantità notevoli di stronziana Hauy, aveva attribuito esclusivamente alla presenza di questo corpo la differenza di forma; ed è probabile che non avesse torto. Queste due varietà differiscono inoltre alquanto per la loro densità; quella dello *spato calcare* essendo 2,7 e quella dell' *arragonite* 2,8 a 2,9. La durezza dell'arragonite è molto maggiore di quella dello spato calcare. Del resto si possono facilmente distinguere queste due varietà anche mediante l' azione del calore: se esponesi un frammento di arragonite alla fiamma di una candela, si riduce con tutta facilità in polvere, mentre invece se scaldasi un pezzo di spato, rimane intiero; e se continuasi l' azione del cannello, lo si trasforma in calce, cosa che può tosto verificarsi umettando leggermente il cavo della mano per mettervi il pezzetto stato riscaldato; il calore prodotto dalla combinazione della calce coll'acqua cagiona una sensazione di scottatura vivissima che agisce immediatamente. Se si esaminano colla lente le particelle prodotte dall'azione del calore sull'arragonite, semprechè non siasi riscaldata al rosso, vedesi che quei frammenti hanno la forma romboedrica. Cotesto cangiamento è dello stesso ordine di quello che si osserva nel solfo prismatico, che spontaneamente si trasforma a poco a poco in piccoli ottaedri.

Il *carbonato di calce* trovasi in soluzione nella maggior parte delle acque che lo sciolgono specialmente per mezzo dell'acido carbonico che esse contengono naturalmente o che hanno preso dall'aria; alcune molto cariche d'acido carbonico, contengono una quantità di carbonato di calce sì grande che divengono incrostanti. Le acque cariche di carbonato di calce, le quali filtrando a traverso le terre incontrano spazi vuoti, come le grotte, cadono in gocce, abbandonano a poco a poco del carbonato di calce che si attacca alle vôlte per effetto dell'evaporazione, e producono così a poco a poco dei coni pendenti più o meno regolari, che si chiamano *stalattiti*. La porzione delle gocce non evaporate, che cade sul suolo, evaporandosi a sua volta, forma dei depositi dello stesso genere, cioè dei coni ascendenti, ai quali dassi il nome di *stalagmiti*. Cotesti coni, allungandosi continuamente, finiscono spesso per congiungersi e per tal modo producono delle specie di colonne. Simili depositi, composti di cristalli, riflettono vivamente la luce delle fiaccole dei visitatori. Queste grotte sono frequenti; le più vicine a Parigi sono quelle d'Arcis, presso Avallon, e di Caumont presso Rouen. Una delle più celebri è quella d'Anaparos (fig. 145 a pag. 337) (1).

(1) Importante è pur quella di Adelsberg in Stiria, così per la sua vastità come per la bellezza straordinaria degli stalattiti. Si apre al pubblico illuminata splendidamente e rallegrata dai concenti delle bande musicali una volta all' anno, il giorno di Pentecoste.

Nelle adiacenze delle sorgenti incrostanti, ai bagni di San Filippo, a Royat, a Saint-Allyre, gli abitanti gittano in forma delle medaglie, dei piccoli bassorilievi, aspergendo di quando in quando l'interno delle forme, previamente oliate come per gittare in gesso. Quando l'acqua è evaporata, ripetono l'aspersione tante volte quante occorrono fino a che le forme sieno colme. Alle volte aspergono in tal modo dei nidi di uccelli, dei canestrini entro i quali pongono dei frutti, delle foglie, e rinnovano l'operazione fino a che lo strato calcare incrostante abbia tanto spessore da presentare una certa solidità.

Le acque incrostanti depongono il loro carbonato di calce nei tubi che servono a condurle, e finiscono per diminuirne talmente il diametro che più non forniscono la quantità d'acqua che debbono emettere; è quanto avviene pei tubi che trasportano l'acqua da Arcueil a Parigi. È giuocoforza smontare i tubi e sostituirvene altri; giacchè non se ne può trarre il deposito calcare aderente se non spezzandoli. Questo deposito non è cristallizzato come nelle stalattiti, ma in massa concrezionata, spesse volte colorata e suscettibile di una bella pulitura; è un vero alabastro calcare.

Il *carbonato di calce* è quasi insolubile nell' acqua che non contiene acido carbonico (1); è infusibile, tranne quando lo si ponga in un cilindro di ferro perfettamente chiuso; l'acido carbonico non trovando uscita, resta combinato, e la massa entra in fusione. Quando apresi il tubo convenientemente raffreddato, trovasi il carbonato di calce in massa, la cui frattura saccaroide gli dà tutta l'apparenza dei bei marmi statuari.

Questo esperimento dovuto a Darcet, ha fatto pensare che i marmi di questa specie devono essere stati formati dall'azione del calore sotto pressione. Tuttavia si trovano spesso nei marmi dei cristalli di bisolfuro di ferro in dodecaedri pentagonali, che riempiono esattamente la cavità d'onde si estraggono; quei cristalli non hanno potuto prodursi dopo la formazione del marmo, e non avrebbero resistito al calore necessario per operare la fusione del carbonato di calce. In diversi esperimenti diretti, fatti all' intento di verificare come si comporterebbe la mescolanza di bisolfuro di ferro e di carbonato di calce, abbiamo trovato la massa costantemente ed egualmente penetrata di solfuro di ferro. Scaldato in vaso aperto, perde il suo acido carbonico, resta la calce caustica; se il vaso è in parte chiuso come una storta munita di tubo per raccogliere il gas, la decomposizione non si opera che ad una temperatura molto più elevata. È anidro; Becquerel ha nulladimeno ottenuto dei cristalli di carbonato di calce idrato facendo bollire in sei parti d'acqua una mescolanza di 1 parte d'idrato di calce polverulenta e di 3 parti di zucchero. Operata che sia la soluzione, si filtra bollente. In capo a qualche giorno, si trovano dei romboedri acutissimi, perfettamente distinti, che contengono 5 equivalenti o 47,28 per 100 di acqua. Cotesti cristalli, si fondono a 30°, in quell' acqua di cristallizzazione, ma la fusione è pastosa, ed a poco a poco la materia resta secca ed in polvere bianca. Questi cristalli, posti nell' alcool

(1) L'azione solvente esercitata dall' acido carbonico spiega perchè questo sale si trovi contenuto in tutte le acque naturali in quantità che sono molto superiori a quelle che sarebbero consentite dalla sua solubilità nell'acqua pura. (GABBA.)

bollente, divengono di un bianco latteo, senza deformarsi, e perdono 2 equivalenti d'acqua.

Talfiata nei laboratorii si prepara il *carbonato di calce*, per mezzo di una doppia decomposizione, per ottenerne della calce pura; in simil caso importa

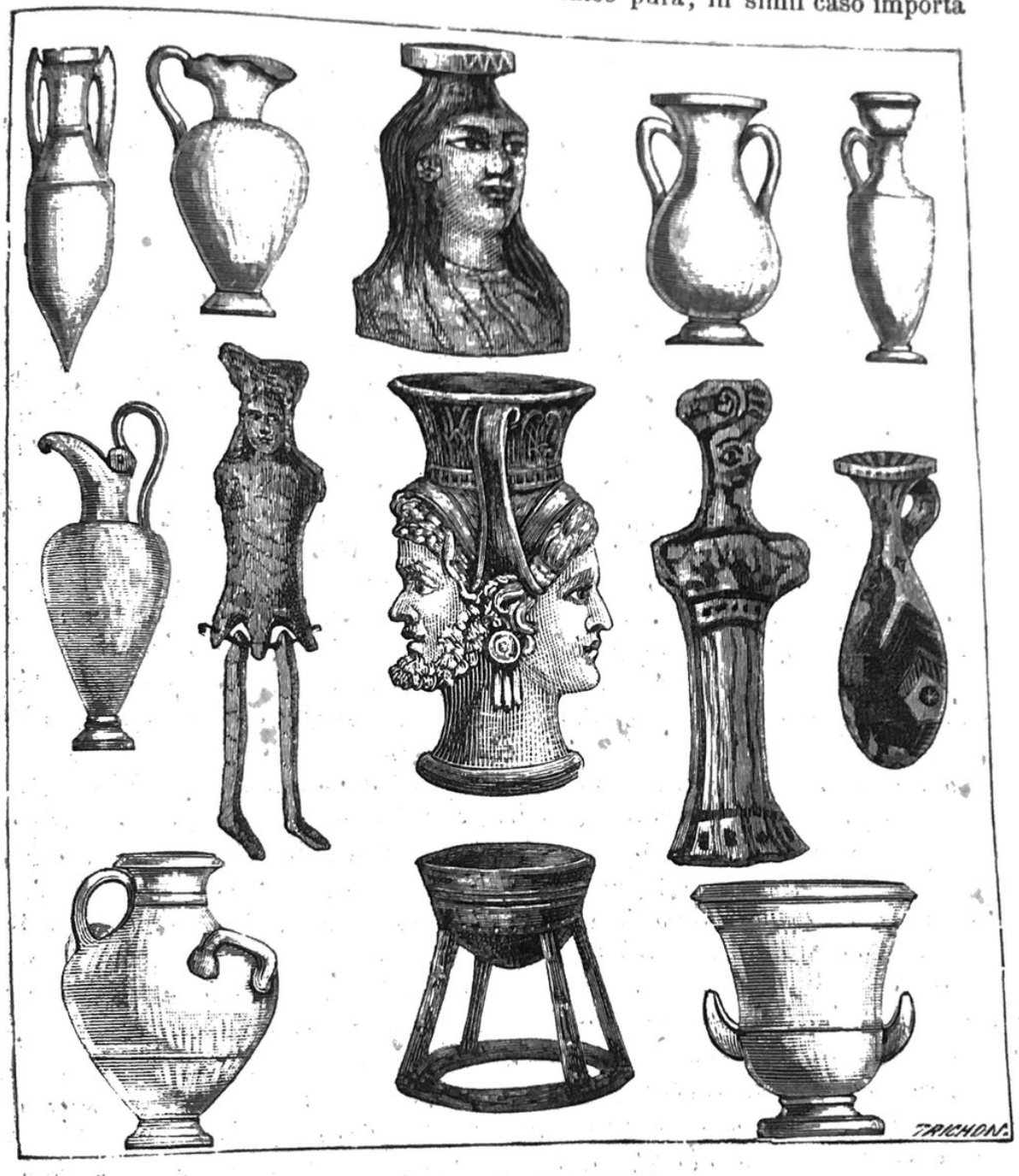


Fig. 153. — STOVIGLIE GRECHE.

assai di non servirsi che di *carbonato di ammoniaca* come precipitante, e di *nitrato di calce*, e non del *cloruro di calcio*, poichè altrimenti non si sarebbe sicuri d'aver della calce pura. Infatti, quando si precipita un sale di calce sciolto da un carbonato alcalino, il deposito polverulento dapprima non tarda a riunirsi in piccoli cristalli, che non sono idrati, ma contengono sempre una piccola quantità d'acqua madre interposta, e che le lavature non pos-

sono trascinar via. Gli è perciò, che qualora siasi adoperato carbonato di potassa e di soda, la calce ne conterrà sempre un poco, allo stato di combinazione, coll' acido del sale di calce. Gli è per ciò che fa d' uopo impiegare il *carbonato di ammoniaca*, tutti i cui sali sono decomposti o volatilizzati dal calore; ma non basta, imperocchè, se fu versato del carbonato d'ammoniaca in una soluzione di cloruro di calcio, s' è prodotto del *cloruro d' ammonio* o *cloridrato d' ammoniaca* che, ritenuto nell' acqua madre interposta, viene decomposto dal *carbonato di calce* quando si comincia a scaldare, e dà del *cloruro di calcio* che resta mescolato alla *calce* e del *carbonato d'ammoniaca* assai più volatile del *cloridrato* di questa base:

$$CaO,CO^2 + NH^4Cl = CaCl + NH^4O,CO^2;$$

e la calce che resta dopo la calcinazione non può esser pura. Ma, se si tratta il *nitrato di calce* col *carbonato d'ammoniaca*, il *nitrato d'ammoniaca* che resta nell'acqua d' interposizione subisce la stessa decomposizione del cloridrato, per la ragione stessa, e resta del *nitrato di calce;* ma questo sale si decompone prima dello stesso carbonato di calce, e non rimane allora che della calce pura.

Il carbonato di calce è impiegato ad usi talmente noti che non occorre parlarne; il più importante è la fabbricazione della calce.

Solfato di calce ($CaO,SO^3 + 2HO$). — Il *solfato di calce* s' incontra nella natura sotto due stati; *anidro*, e lo si chiama *anidrite*, *volpinite* o *karstenite* che cristallizza in forme del sistema rombico, e *idrato.* Sotto quest' ultima forma, esso costituisce la *pietra da gesso*, o *gesso*, che ora si trova in cristalli voluminosi, ora in masse cristalline granulose, come, per esempio, nell' alabastro.

Il *gesso*, di cui si fa grandissimo uso nelle costruzioni, nelle arti, e ben anco nell'agricoltura, trovasi sotto forma di banchi sotterranei di una grande estensione, e sovente anche di un grande spessore. Montmartre, Lagny, Triel, sono luoghi giustamente reputati per la quantità che ne forniscono.

È una sostanza cristallizzata a ferro di lancia, che dividesi facilmente in foglietti, e che altro non è che la pietra da gesso pura, mentre l' altra contiene sempre un po' più di un decimo di pietra da calce o *carbonato di calce.* La differenza fra la pietra da gesso e il gesso, è che la prima contiene sempre dell'acqua di cristallizzazione; è un *solfato di calce idrato,* e che il secondo, *solfato di calce anidro*, è privo di quest'acqua di cristallizzazione. Le proprietà della prima sono di esser dura ed inalterabile; quelle del secondo sono di essere friabilissimo ed avidissimo d'acqua per ridivenire duro come la pietra da gesso.

Per trasformare la pietra da gesso in gesso, è d'uopo quindi calcinarla in un forno speciale disposto a quest'uopo (fig. 150 a pag. 345). Si costrussero con grosse pietre da gesso delle specie di piccole vôlte in tutto somiglianti agli archi di un ponte, e sovr' esse caricaronsi altre pietre, in guisa che le più grosse, quelle che lasciano tra loro maggiori interstizi, sieno nella parte inferiore; si collocano al di sopra i frammenti più piccoli, poi la polvere. Fuochi di fascine o di sarmenti accesi sotto le vôlte elevano a poco a poco

la temperatura e producono l'essiccazione del gesso. Si governa il fuoco in modo che la calcinazione producasi assai lentamente; essa dura da 10 a 12 ore. Cotta e raffreddata che sia, la pietra da gesso si riduce in polvere con delle mazzeranghe di legno, poi si staccia, sia in canestri, ciò che dà un *gesso di canestro*, sia in uno staccio di crine, per avere un *gesso allo staccio*. Il *gesso*, attesa la sua purezza, dà una polvere che si adopera per gittare in forma le statue od i bassorilievi.

Per servirsi del gesso lo si intride ed impasta in un truogolo di legno. Questo si riempie d'acqua fino alla metà, poi si versa il gesso in polvere; vi si mescola pure talfiata della così detta *musica*, miscuglio di sabbia e di terra che gli comunica maggiore durezza; si agita il miscuglio con una cazzuola fino ad ottenere una poltiglia ben omogenea; questa poltiglia è più o meno densa, a seconda degli usi cui si destina. Per assodare, o come dicesi volgarmente, per impiombar le pietre, p. es., si appresta densa; per i soffitti, tutto all'opposto. Questa poltiglia s'ispessisce a poco a poco, nel tempo stesso che si inalza la temperatura; poi finalmente s'indurisce e ridiventa pietra da gesso, ma sotto una forma determinata. Parimenti a poco a poco ed a lungo andare, l' azione dell' aria umida trasforma un gran numero di punti della superficie del gesso in lamine lucenti. I soffitti che non ebbero una passata di colla subiscono la stessa trasformazione, e di sera col lume nulla è più bello di quelle miriadi di scintille che si scorgono volta a volta luccicare e scomparire, quasi fossero stelle vere e reali.

Il gesso è leggermente solubile nell'acqua; le acque che ne contengono molto son dette *selenitose*, sono inette alla cottura dei legumi ed all'insaponatura, l' *acido pettico* dei legumi si trasforma in un *pettato* insolubile che corazza il legume e gli impedisce di cuocersi; l' acido grasso dei saponi si trasforma egualmente in un sale calcare insolubile; gli effetti del sapone sono quindi resi completamente nulli quando si fa uso di acque di pozzo, che ne contengono quantità notevoli. La presenza del gesso nelle acque è facilmente spiegabile; le acque piovane, per giungere allo strato d'argilla, sono infatti obbligate a traversare strati di pietra da gesso e ne sciolgono sempre una certa quantità.

Si comprende come, essendo il gesso solubile nell' acqua, le facciate delle case, rinzaffate col gesso, del paro che i muri, finiscano tardi o tosto per guastarsi affatto; perciò è cosa essenzialmente utile preservare l'esterno delle case dall'azione dell'acqua che sferza, discioglie, stacca gli strati di gesso e rapidamente li distrugge. Si dovrebbe quindi sempre spalmarle di uno strato di pittura ad olio che primieramente abbellirebbe gli edifizi ed in secondo luogo impedirebbe all'acqua di penetrarvi. È vero che quest'operazione costa assai cara, ma le abitazioni sarebbero più salubri e si eviterebbe il gran numero di malattie che traggono la loro origine dall' umidità.

L' industria dei *marmi artificiali* o *stucchi* ha preso oggidì tale sviluppo, che troviam necessario dirne qualche parola. Gli *stucchi* sono composizioni di *solfato di calce* indurite, e si preparano in diverse maniere.

Si calcinano i più grossi pezzi di pietra da gesso in forni a riverbero e si immergono, appena tratti dal forno, in un'acqua contenente 10 per 100 di *allume*. Dopo un bagno di due o tre ore, questo gesso allumato è ricotto al

rosso vivo, poi polverizzato e stacciato con diligenza. Per servirsene convien impastarlo nell'acqua calda, formandone una poltiglia o malta poco densa, ed applicarlo per arricciatura. Seccato che sia questo primo strato, lo si intonaca a più mani con lo stesso gesso molto diluito. Dopo alcuni giorni, la superficie così intonacata viene levigata colla pietra pomice ed acquista la lucidezza del marmo. Si può preparare più semplicemente un gesso indurito, mischiandovi della polvere d'allume molto rada.

Formasi altresì lo *stucco di gesso* mescolando a gesso cotto, stacciato molto fino, della polvere di marmo. Il miscuglio si impasta con *colla forte*, con *gomma arabica* o con una decozione di semi o di vegetali mucillagginosi. L'applicazione ha parimenti luogo per arricciatura. Lo stucco durissimo, suscettibile di bella pulitura, vien preparato mescolando, anche questa volta, polvere di marmo ad una poltiglia di calce, o solidificando la calce mediante

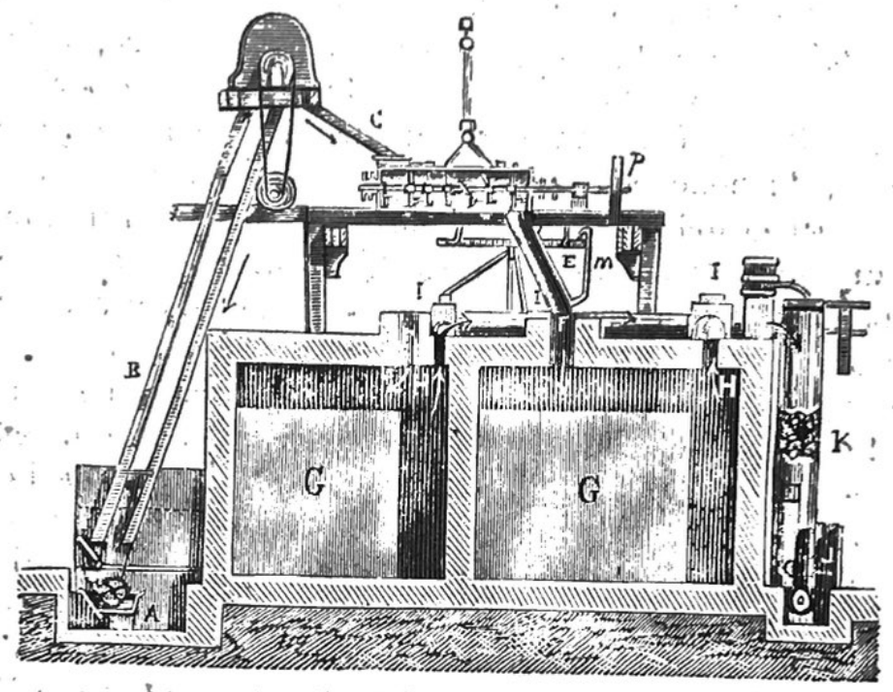


Fig. 154. — Preparazione dei soprafosfati.

l'acido carbonico. Negli *stucchi di gesso* o di *calce* si producono diverse colorazioni mescolandovi ossidi e sali metallici colorati ed in polvere.

Fosfato tribasico di calce ($3\,CaO,PhO^5 = 156$). — Questo fosfato trovasi in abbondanza nella natura, talfiata in bei cristalli molto netti, spesso colorati in belle gradazioni viola, rosso chiaro, turchino, verde, giallo e chiamati *apatite*. Quei cristalli possiedono una durezza straordinaria. In Ispagna, Francia, Germania e Russia lo si trova in masse compatte, amorfe, più o meno miste a sostanze eterogenee, e costituisce la *fosforite*. È abbondantissimo nelle ossa degli animali; nei mammiferi ne forma i quattro quinti, essendo il resto *carbonato di calce*. Insolubile nell'acqua pura, si discioglie nell'acqua che contiene un acido, ed è per questo mezzo che il *fosfato di calce* necessario alla formazione dei semi di cereali può pervenirvi.

I fosfati naturali contengono sempre del *fluoruro* e del *cloruro di calcio*. Lo si adopera con vantaggio nell'agricoltura dopo averlo trasformato in *fosfato acido* o *superfosfato* del commercio.

A quest'uopo, si frantumano i *fosfati* sotto macine verticali, poi si riducono in farina sotto macine orizzontali (fig. 154). La polvere è condotta da una catena a tazze *B* e dal tubo *C;* in un cilindro *D*, ove gira un albero di ferro munito di pale disposte ad elice. Un'altra catena *B*, collocata dietro la prima, conduce una quantità corrispondente d'acido solforico a 50° Baumé. Si fa girare l'asse, si forma la miscellanea e vien lentamente trasportata all' altra estremità del cilindro, d'onde, pel tramite del tubo *E*, cade in una gran camera *G*, spaziosa quanto basta per poterne al bisogno ricevere cinque o sei tonnellate. La massa si stende e si solidifica, in seguito la si riprende per ridurla in polvere. Per togliere i vapori d'*acido cloridrico* e d'*acido fluoridrico*, si fanno comunicare le camere mediante un tubo largo *HI* con una colonna di *coke* bagnato *K*, corpo che condensa la maggior parte di que' vapori acidi; un aspiratore *L* manda nel camino i gas non condensati. Quando fu impie-

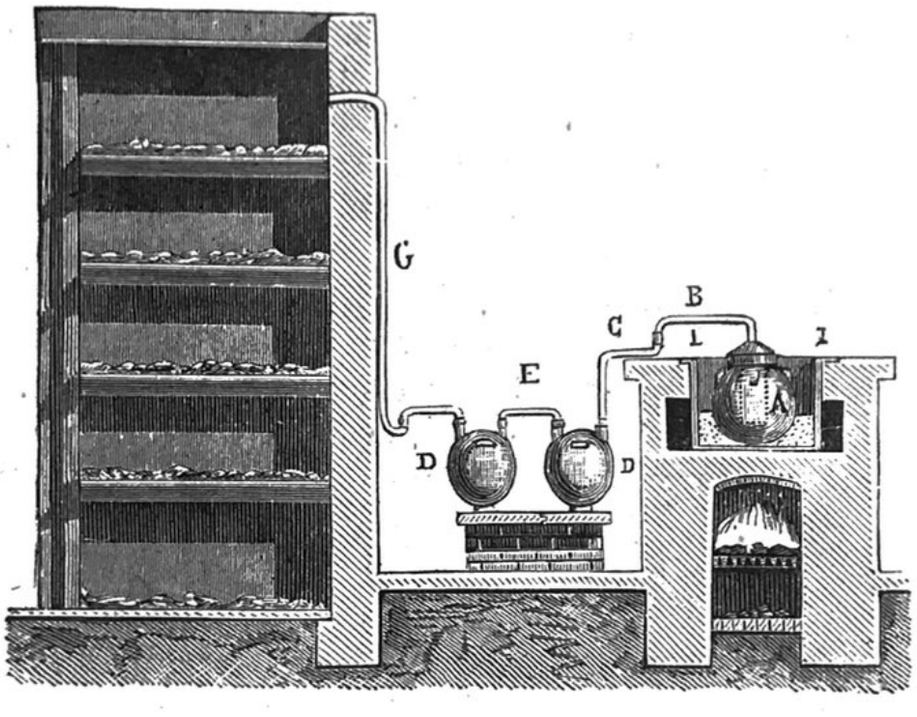


Fig. 153. — Preparazione di cloruro del calce.

gata una quantità sufficiente di acido solforico, il fosfato acido ottenuto resta indefinitamente solubile ed assimilabile dalle piante; ma se la quantità di acido è stata insufficiente, torna ancora a formarsi del *fosfato tribasico* insolubile, e ciò in virtù dell'azione del fosfato acido sul carbonato che esiste misto al fosfato (1).

(1) Le reazioni e le proprietà dei fosfati di calcio ci permettono di capire la ragione di alcuni fatti che la pratica agricola applica in oggi con grande vantaggio. Siccome il fosfato di calcio esiste in tutte le piante ed è abbondante in quelle che si coltivano per la nostra alimentazione, per es. nei cereali, è evidente che la presenza del fosfato di calcio nel terreno coltivato a grano è la condizione *sine qua non* della fertilità del medesimo, cioè della sua attitudine a sostenere quelle coltivazioni: quando l'acido fosforico sotto forma di fosfato manca al terreno, è necessario ridonarglielo; a ciò servivano un tempo ed anche oggidì servono le ossa in polvere, le fosforite polverizzate, ecc. Ma queste sostanze contengono l'acido fosforico allo stato di fosfato tribasico che per la sua insolubilità è assorbito molto lentamente dalle piante; si preferisce quindi in oggi concimare il terreno col fosfato di calcio solubile, e più semplicemente colla miscela che si ottiene trattando la polvere d'ossa, le fosforiti, ecc., coll'acido solforico; la massa risultante che contiene ad un tempo fosfato primario di calcio e solfato di calcio è il cosidetto perfosfato o superfosfato del commercio. (Gabba.)

Cloruro di calce. — La sostanza che suol chiamarsi *cloruro di calce* è una miscellanea d'*ipoclorito di calce*, di *cloruro di calcio* e di *calce*. È desso che surroga costantemente il *cloro* nell'industria per distruggere, a mo' d'esempio, i miasmi, per disinfettare gli opificii, gli ospedali, le sale anatomiche, le cloache, ecc.; in una parola, tutti i luoghi resi infetti o malsani dalla decomposizione delle materie organiche.

Anche fatta astrazione della sua maggior facilità ad essere trasportato in confronto del cloro gasoso, lo si preferisce a questo pel suo odore meno soffocante; di più, esso agisce lentamente e distrugge i miasmi senza che la sua azione sia pregiudizievole all'economia. Lo si adopera anche per iscolorare i cenci destinati alla fabbricazione della carta.

Il *cloruro di calce* è una materia polverulenta, bianca, di sapor acre e di un odore caratteristico. Lo si prepara facendo passare una corrente di *cloro* sopra la *calce spenta*, disposta in straticelli sottili sopra tavolette distribuite lungo le pareti di una camera (fig. 155). Il cloro è prodotto in fiaschi di gres *A*, scaldati a bagnomaria e contenenti dell'*acido cloridrico;* il *biossido di manganese* in pezzi vien posto entro cilindri di terra *J*, bucherellati da ogni parte e tuffati nell'acido. In tal guisa l'attacco di questo biossido succede colla massima regolarità e il cloruro di manganese formatosi, cadendo sempre in fondo ai fiaschi, lascia l'acido cloridrico al contatto col biossido di manganese. Il cloro, uscendo dal tubo *B*, si lava in due damigiane *D*, ed abbandona le tracce d'acido cloridrico che avrebbe potuto trascinar con sè ed arriva puro nella camera. Ivi incontra la calce umida, stesa in strati di 10 a 15 centimetri di spessore sul suolo e sulle tavolette che stanno in giro alle pareti. La calce si trasforma in ipoclorito e cloruro di calcio senza cangiare d'aspetto:

$$2Cl + 2CaO = CaO,ClO + CaCl.$$

Si lascia sempre un eccesso di calce che facilita la conservazione del cloruro di calce, assorbendo l'acido carbonico dell'aria ed impedendogli di reagire sull'ipoclorito. Il cloro deve arrivare dalla parte superiore della camera, e lentissimamente, a fine di evitare qualsiasi elevazione di temperatura mentre la calce assorbe il cloro; senza tale precauzione l'ipoclorito si cangerebbe in clorato di calce e cloruro di calcio. Il prodotto in tal modo preparato è immediatamente posto in botti foderate interiormente di carta grossa e spalmati di gesso sul fondo (1).

Azotato di calce. — Questo sale si forma in natura colla lenta putrefazione delle sostanze organiche azotate in presenza della calce e perciò si trova di frequente sotto forma di efflorescenze cristalline sulle pareti delle stalle e delle cantine; trattato con carbonato o con cloruro di potassio si converte in azotato di potassa ed in carbonato o cloruro di calcio. È deliquescente.

---

(1) Una reazione interessante è quella del cloruro di calce in contatto coll'*ossido di cobalto:* scaldando una soluzione acquosa di cloruro di calce mescolata ad una piccola quantità di ossido di cobalto si ottiene uno svolgimento regolare di ossigeno. Anche altri ossidi si comportano come quello di cobalto: si potrebbe quindi valersi di questa reazione per preparare l'ossigeno. (GABBA.)

Bario (Ba = *68,5*) **e suoi composti.** — Questo metallo deve il suo nome alla pesantezza delle sue combinazioni (dalla voce greca *barus*, pesante). Si trova in natura allo stato di solfato *(spato pesante* o *baritina)* e di carbonato *(viterite)* insolubile. Davy l'ha decomposto colla pila ed isolato. È un metallo che ha lo splendore dell'argento e si altera presto a contatto coll'aria (1).

Il *solfato di barite* (BaO,SO^3) è un minerale che esiste in una infinità di giacimenti metalliferi; presentasi sotto l'aspetto di cristalli voluminosi, trasparenti, il più sovente in ottaedri a base quadrata, cuneiformi; la sua densità elevasi fino a 4,7. Indicato da prima col nome di *spato pesante*, poi con quello di *baritina*, è dai chimici chiamato *solfato di barite*. Ha servito lungo tempo come fondente nelle officine di rame per la fabbricazione di certi vetri, per allungare la biacca, per l'impesatura dei percalli *(calicots)*, e finalmente per ottenerne la barite ed i suoi sali. Ma oggidì lo si prepara artificialmente, e, sotto i nomi di *bianco di barite*, di *bianco fisso*, serve alla levigatura della carta di tappezzeria, a dare il *glacé* alle carte ed ai cartoni, alla pittura a tempera, alla pittura silicosa, all'imbianchimento dei soffitti, ecc. La sua bianchezza e la sua inalterabilità all'aria spiegano l'enorme consumo che se ne fa per queste ultime applicazioni.

All'uopo di preparare la *barite* e la maggior parte de' suoi sali, si calcina in un forno a riverbero del *solfato di barite* con *carbone* e *cloruro di manganese*. Si produce del *cloruro di bario*, del *solfuro di manganese* insolubile e dell'*ossido di carbonio*:

$$BaO,SO^3 + MnCl + 4C = BaCl + MnS + 4CO.$$

Basta trattare coll'acqua la massa calcinata per isolare il *cloruro di bario*, che puossi in seguito far cristallizzare e che serve nelle officine per impedire le incrostazioni nelle caldaje a vapore, e, in medicina, contro le serpigini e le malattie scrofolose.

Il *carbonato di bario*, scoperto in talune miniere di piombo in Inghilterra, è un veleno per gli animali; tanto che in Inghilterra è noto sotto il nome di *pietra contro i sorci*. Siccome non ha nè odore, nè sapore e non presenta alcun pericolo per l'uomo, sarebbe desiderabile che il suo uso si propagasse in Francia, dove ogni anno tanta parte dei raccolti è divorata dai topi, dai sorci di campagna ed altri rosicchianti.

Il *protossido di bario* o *barite caustica* (BaO) è un agente industriale di somma importanza, poichè per suo mezzo si può isolare lo zucchero cristallizzabile dalle melasse di barbabietola. Grandissima è l'affinità di questo corpo per l'acqua; idrato, è bianco, caustico, indecomponibile per mezzo del fuoco, e, sciolto in 20 parti d'acqua fredda e 10 parti d'acqua bollente, diviene *acqua di barite*.

---

(1) *Preparazione del bario.* — Il bario fu ottenuto dapprima allo stato metallico mediante l'elettrolisi del cloruro di bario fisso; più facilmente si prepara introducendo un amalgama di sodio in una soluzione satura a caldo di cloruro di bario; il sodio sposta il bario che alla sua volta forma col mercurio un amalgama che viene poi scaldato in una corrente d'idrogeno per scacciare il mercurio: il bario metallico ha un color giallo chiaro ed il peso specifico 3,6: si fonde al calor rosso, ma si volatilizza facilmente. L'aria lo ossida prontamente: il contatto dell'acqua lo decompone alla temperatura ordinaria. (GABBA.)

Stronzio (St = *44*). — Lo *stronzio* presenta moltissimi punti di analogia col *bario*, e la sua storia è quella di quest'ultimo metallo. Si trova in natura allo stato di carbonato *(stronzianite)* e di solfato *(celestina)*. È un metallo giallo, la cui densità è 2,5; decompone l'acqua a freddo e si ossida all'aria, e vi brucia mandando una luce vivissima. Di tutti i suoi composti, l'*azotato di stronzio* è il solo che s'adopera. Lo si può ottenere facilmente trattando il carbonato di stronzio coll'acido nitrico: è solubile nell'acqua da cui si separa in cristalli ottaedrici ed anidri se la cristallizzazione avviene a caldo, ma se i cristalli si separano a freddo presentano la forma prismatica e contengono acqua. I pirotecnici ne consumano grandi quantità, misto con carbone e con clorato di potassa, per produrre le belle fiamme rosse dei fuochi di bengala.

CAPITOLO IV.

Alluminio, Zirconio, Torio, Ittrio, Cerio, Lantanio, Didimio, Magnesio, Zinco, Gallio.

Alluminio (Al = *13,7*; *densità 2,5*). — Fino al 1858, questo metallo, scoperto da Davy e descritto per la prima volta da Wohler, non esisteva nel laboratorio di chimica che come oggetto di curiosità, per così dire; era molto se si poteva mostrare alcuni grammi di una polvere grigia fusibile soltanto ad altissima temperatura. Sainte-Claire-Deville trovò il mezzo di ottenere parecchie centinaja di chilogrammi, in masse di un bianco turchiniccio, inalterabili all'aria, più facilmente fusibili dell'argento, malleabili, duttili e che si prestavano ad essere lavorate in tutte le maniere. Il minerale che contiene questo metallo è dei più abbondanti in natura, perchè, in conclusione, non è altro che l'argilla dei vasai; ma fino allora non si conoscevano i mezzi di estrarne economicamente grandi quantità.

La difficoltà di separare l'alluminio dall'ossigeno non permetteva l'impiego dei metodi usitati per trarne gli altri metalli, il ferro od il rame, per esempio, dalle loro varie combinazioni. Era perciò d'uopo pervenire indirettamente, e coll'intervento di altri corpi allo scopo che volevasi ottenere. Dopo coraggiosi e perseveranti sforzi, Sainte-Claire-Deville riuscì pienamente. Il modo di estrazione da lui inventato è fondato sull'impiego di una materia contenente dell'alluminio allo stato di *cloruro* o di *fluoruro*, che si scalda in presenza di un agente riduttore, il *sodio*, che s'impadronisce del metalloide.

Il *fluoruro doppio d'alluminio* e di *sodio*, nominato *criolite*, è un minerale che trovasi in abbondanza in Groenlandia. È rappresentato dalla formola $Al^2Fl^3,3NaFl$; è fusibile in sommo grado. Da esso si può estrarre immediatamente l'*alluminio* mescolandolo al *sodio*, e scaldando il tutto al rosso ciliegia. Ma l'operazione è più rimuneratrice e più comoda sostituendo al sodio

metallico il *cloruro doppio d'alluminio* e di *sodio*, $Al^2Cl^3,NaCl$, la cui preparazione è facile.

Per eseguirla, si mescola 1 equivalente d'*allumina* con 1 equivalente di *sal marino* e 3 equivalenti di carbone di legna. Queste tre materie, che prima

Fig. 156. — Scoperta della fabbricazione del vetro fatta da mercanti fenicii.

saranno state polverizzate, si agglutinano con un po' d'acqua, poi si fa asciugare alla stufa la massa umida e compressa. Se in questa mescolanza si fa passare una corrente di cloro, l'allumina, al contatto del carbone ed in presenza del cloro, perderà il suo ossigeno, che si unirà al carbone per dare dell'ossido di carbonio, e si trasformerà in cloruro d'alluminio. Questo incon-

trando del sale marino si combinerà con esso e produrrà il *cloruro doppio d'alluminio e di sodio:*

$$Al^2O^3 + NaCl + 3C + 3Cl = 3CO + Al^2Cl^3,NaCl.$$

Per operare la riduzione dell'*alluminio* prendonsi 10 parti di questo *cloruro doppio*, 2 parti di sodio in verghe e vi si aggiunge, come fondente, 5 parti di *sal marino* secco ed altrettanto di *criolite*. S'introduce rapidamente questa grossolana mescolanza in un forno a riverbero scaldato al rosso bianco, per un'apertura praticata nella vôlta di rimpetto alla metà del pavimento del forno. Subito dopo chiudonsi tutte le uscite ed in pari tempo s'interrompe il passaggio della fiamma del focolare sul suolo del forno. Poco dopo si sente un rumor sordo, il quale annuncia la reazione vivissima che si produce fra il sodio ed il cloruro doppio:

$$Al^2Cl^3,NaCl + 3Na = 4NaCl + 2Al;$$

e, quando è terminata, si ristabilisce il passaggio della fiamma nel forno, allo scopo di far fondere la materia e permettere all'*alluminio* di radunarsi in una sola massa sul pavimento del forno opportunamente scavato. Si fa allora sgorgare il sal marino fuso che tiene in soluzione del *fluoruro d'alluminio*, poi il metallo stesso che allora viene colato in verghe.

Dopo la colatura si continua a mantenere in fusione l'*alluminio* bruto in un crogiuolo a contatto dell'aria per lungo tempo, e rimestando con una specie di schiumatojo di ghisa ossidata, si perviene ad espurgarlo dalle scorie che hanno una densità eguale alla sua e che ne alterano profondamente le proprietà. Lo si cola, e si ripete più volte lo stesso modo di purificazione. Si riconosce la presenza del metallo all'aspetto che prende nel momento in cui, dopo essere stato colato, si solidifica la sua superficie.

L'*alluminio*, unito col rame, forma una lega, il *bronzo d'alluminio*, dotata dello splendore dell'oro e della tenacità del ferro, lega che ha ricevuto numerose applicazioni.

Allumina ($Al^2O^3 = 51,4$). — L'*allumina* trovasi in natura cristallizzata in romboedri, e costituisce allora delle pietre preziose, conosciute in mineralogia sotto il nome di *corindoni*, e dai giojellieri sotto quello di *pietre orientali*, che assumono nomi diversi secondo il colore di cui sono dotate; se ne trovano di incolori, i *zaffiri bianchi;* rosse, i *rubini;* ranciato, *giacinto;* turchino azzurro, *zaffiro;* giallo, *topazio;* giallo verdastro, *crisolite;* verde, *smeraldo;* verde azzurrognolo, *acqua marina;* violetto, *amatista*. Qualche volta notasi sul piano perpendicolare all'asse del cristallo, una stella biancastra a sei raggi che cadono nel mezzo di ciascun degli spigoli del prisma esagonale; è quello che i lapidarii chiamano *asteria*. Le varietà grossolane di questa gemma sono ridotte in polvere, e, sotto il nome di *smeriglio*, servono per tagliare e levigare i corpi duri.

La *tormalina* è una pietra preziosa che chiamasi anche *calamita di Ceylan, scorlo elettrico, afrisite;* essa è composta di *silice*, d'*allumina* e di *ossido ferrico*, con quantità variabili d'ossido borico, di potassa e di magnesia. È uno

dei minerali più anticamente conosciuti. Esistono parecchie varietà di *tormalina;* ordinariamente sono nere: le rosse chiamansi *rubelliti;* le turchine, *indicoliti;* le verdi, *smeraldi del Brasile.* Le tormaline divengono elettriche, quando sieno strofinate o scaldate: esse presentano allora un fatto che merita d'essere notato: una delle loro estremità si elettrizza positivamente, mentre l'altra si elettrizza negativamente. Esse inoltre, come abbiamo veduto nella *Fisica,* polarizzano la luce.

La *turchesa* è una pietra preziosa di color celeste opaco; fu così chiamata perchè il celeste, a quanto dicesi, è il color favorito dei Turchi. Ve n' ha di due specie: la *turchesa di antica formazione* o *turchesa pietrosa* o *calaite*, che si trova in rognoni o in piccole vene e che si compone di *fosfato d'allumina,* colorito da un po' d'*ossido di rame,* e la *turchesa di recente formazione, turchesa ossosa* od *odontolite*, che proviene dai denti e dagli ossi dei mammiferi sepolti nelle viscere della terra, e accidentalmente colorati in turchino verdastro. Quest' ultima è molto men dura e meno stimata. La turchesa viene perfettamente imitata cogli smalti.

Da lungo tempo si è fatto il tentativo di produrre artificialmente tutte queste pietre; la qual cosa permetterebbe all'orologeria di procurarsi a prezzo mite le pietre dure di cui ha bisogno per la costruzione dei perni, pietre che oggi si pagano carissime.

Dopo il 1878, Frémy, professore di chimica al Museo di storia naturale e membro dell'Istituto, e Feil, fabbricatore di cristalli per l'ottica, hanno ottenuto risultati seri. Ecco, secondo Figuier, il metodo che impiegano i due precitati signori:

I signori Frémy e Feil, volendo avvicinarsi il più che fosse possibile alle condizioni naturali che hanno probabilmente determinato la formazione delle pietre in seno alle rocce della scorza terrestre, vale a dire volendo sottomettere l'*allumina* ad elevatissima temperatura per fonderla e farla poi cristallizzare col raffreddamento, presero dalla industria i fornelli più energici, e con questi ottennero non solo la temperatura estremamente elevata, di cui avean d' uopo, ma fu loro possibile di prolungare siffatta temperatura per un tempo lunghissimo.

Essi operarono sopra masse considerevoli, avendo agito sopra 20 o 30 chilogrammi di materie, che scaldavano senza interruzione per lo spazio di venti giorni in forni speciali dell'officina Feil, o nei forni da lastroni di San Gobain. Si incomincia col formare un *alluminato* fusibile; poi lo si scalda al rosso vivo con una sostanza siliciosa. L'alluminato trovasi lentamente decomposto; l'*allumina* si svolge dalla sua combinazione salina, in presenza del fondente silicioso. Una volta messa in libertà, quest' allumina cristallizza. La cristallizzazione può attribuirsi a diverse cause, sia alla volatilizzazione della base che era unita all'allumina, sia alla riduzione di questa base per mezzo del gas del fornello; sia alla formazione di un silicato fusibile, il quale, grazie alla combinazione della silice colla base, isola l'allumina; sia finalmente ad un fenomeno di *liquazione* che produrrebbe un *silicato* fusibile e l'*allumina* poco fusibile. Checchè ne sia della spiegazione teorica, lo spostamento dell' allumina per mezzo della silice par che sia il più sicuro metodo per ottenere dell'*allumina cristallizzata.*

Parecchi alluminati fusibili si prestano a questa decomposizione; ma quello che diede fin ora i risultati più netti è l'*alluminato di piombo,* col quale si sono ottenuti dei cristalli bianchi d'allumina che costituiscono il *corindone.* Per ottenere dei rubini,

vale a dire dei cristalli color di rosa, alla mescolanza d' allumina e di minio, si aggiunge il 2 o 3 per 100 di *bicromato di potassa;* pel *zaffiro*, si prende una piccola proporzione d'*ossido di cobalto* mescolata ad una traccia di *bicromato di potassa*, e si ottengono magnifici cristalli azzurri. Sembra ciò non ostante che i signori Frémy e Feil preferiscano il fluoruro d'alluminio come più efficace. Del resto, essi perseverano nel continuare le loro ricerche intorno all'interessante produzione delle pietre preziose per mezzo di processi chimici.

In natura si trova anche l'*allumina idrata* (*diasporo* Al^2O^3,HO e la *gibbsite* $Al^2O^3,3HO$); questa rinviensi unita colla *silice* nelle *argille* e nei *feldspati*.

L'*allumina anidra* pura è bianca, dolce al tatto, leggiera, in polvere, inodora ed insipida; essa aderisce alla lingua e sembra avere allora un sapore astringente; nondimeno essa è totalmente insolubile nell'acqua. Essa è infusibile al fuoco di fucina; ma al cannello d' idrogeno e d'ossigeno, o sotto l'azione di una pila energica, si fonde in un globulo che, col raffreddarsi, prende un aspetto cristallino. Quando essa è combinata coll' acqua, simile combinazione non si può distruggere, se non scaldando l'allumina al rosso.

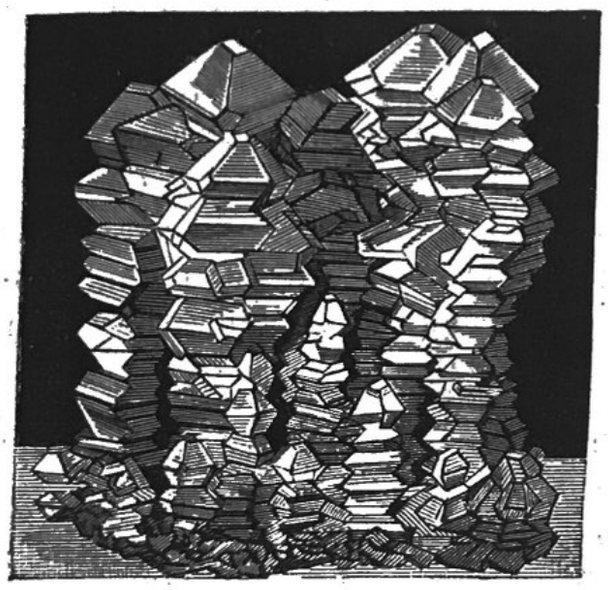


Fig. 157. — Cristalli d' allume.

Quest'affinità sì grande dell'*allumina* per l'acqua giova assai all'agricoltura, poichè essa trattiene l'acqua in certi terreni, i quali altrimenti sarebbero troppo asciutti per mantenere la vegetazione; ma se il terreno è troppo alluminoso, quest'acqua, ritenuta in abbondanza, fa imputridire le radici e può distruggere le piante; indi la necessità di fornire materie argillose ai terreni che ne sono sprovvisti, e d'aggiungere, a quelli che ne contengono di troppo, sostanze che, come la sabbia, la calce, possono dividere le argille e permettere ai terreni di asciugarsi abbastanza perchè la vegetazione possa continuare facilmente.

Una proprietà caratteristica dell' allumina idrata è quella di precipitare molte materie coloranti dalle loro soluzioni, formando colle medesime composti insolubili (lacche colorate). È su ciò che si basa l'impiego dei sali d'alluminio in tintoria come mordenti.

Allume ($KO,SO^3+Al^2,O^3+24\,HO$). — L'*allume* è un sale incoloro, di sapore zuccherino astringente, molto più solubile a caldo che a freddo. I cristalli, facili ad ottenersi per raffreddamento, sono ottaedri regolari (fig. 157), quando produconsi in una soluzione acida; sono cubi quando si formano in presenza di un eccesso di allumina idrata. Sottoposto all'azione del calore, l'*allume* si fonde nella sua acqua di cristallizzazione verso 92°; se allora lo si raffredda, ha l'aspetto d'una massa vetrosa; lo si chiama *allume di rocca*. Se si continua a riscaldare, esso perde a poco a poco la sua acqua e diviene anidro al rosso cupo. Durante questa essiccazione, l'allume si gonfia

e forma una specie di fungo bianco e spugnoso; chiamasi allora *allume calcinato*.

Si indica sotto la denominazione di *piroforo di Homberg* un miscuglio di allume calcinato col terzo del suo peso di carbone molto calcinato; è allora una miscela assai porosa di allumina, di solfuro di potassio e di carbone che, projettata all'aria umida, s'accende spontaneamente ed arde in splendide scintille, grazie all'azione dell'ossigeno e del vapore acqueo sul *solfuro di potassio* molto suddiviso.

L'*allume* è impiegato nella tintoria a motivo della proprietà che possiede di formare delle lacche colle materie coloranti; nella conservazione dei corpi, secondo il processo di Gannal; per conservare i peli e principalmente le penne degli uccelli imbalsamati. S'impiega talfiata in medicina, in pozioni od in pillole per le emorragie passive; in gargarismi per le afte, per i flussi emorroidali molto violenti, per distruggere le carni crescenti, nettare le ulceri, ecc.

L'*allume* si prepara secondo diversi metodi:

1.° Colle *argille*, trattando queste coll'*acido solforico*. Si scelgono le argille pure, o *silicati d'allumina*, che si calcinano leggermente in un forno a riverbero per renderle più facilmente attaccabili. Quest'operazione perossida la tenue quantità di ferro che esse contengono. Si polverizzano poi, e si mescolano con 40 per 100 di acido solforico a 52°; si mantiene la miscela per parecchi giorni ad una temperatura compresa tra 60° a 80°; la silice si deposita; l'allumina si scioglie e forma il *solfato d'allumina* che, decantato e mescolato con del *solfato di potassa*, dà *allume;*

2.° Cogli *schisti petrosi, schisti alluminosi,* o *ligniti*, che contengono della *pirite*, FeS^2, molto divisa *(ceneri nere)*. Queste ceneri e questi schisti esposti all'aria umida assorbono a poco a poco l'ossigeno; la pirite si trasforma in *solfato di ferro* ed in *acido solforico:*

$$FeS^2 + 7O + HO = FeO,SO^3 + SO^3,HO.$$

L'acido solforico si combina coll'allumina degli schisti, mentre il solfato di ferro passa a poco a poco allo stato di solfato di sesquiossido di ferro, assorbendo l'ossigeno dell'aria. Questo solfato, a contatto coll' allumina, dà nuove quantità di solfato d'allumina, ed in pari tempo del solfato di sesquiossido di ferro insolubile. Il *solfato d' allumina* s' accumula sempre più nelle acque madri. Aggiungendo in queste del solfato di potassa, si ottiene dell'*allume* ottaedrico, che si purifica con un lavacro d'acqua fredda e con una seconda cristallizzazione.

3.° Coll'*allumite;* questa è una pietra naturale insolubile, composta di *solfato di potassa* e di *sottosolfato d'allumina*, mescolati con un po' di *sesquiossido di ferro*. Per distruggere questa combinazione insolubile ed estrarne l'*allume*, si calcina moderatamente l'*allumite;* si lisciva il prodotto, dopo averlo lasciato imbeversi d'acqua. L'*allumite* si scinde e dà:

$$2Al^2O^3 + (KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3).$$

Dopo l'*allume di potassa*, i principali *allumi* sono:

Allume ammoniacale . .	$AzH^4O,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$, incoloro.
Allume di ferro.	$KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 24HO$, rosa chiaro.
Allume di cromo.	$KO,SO^3 + Cr^2O^3,3SO^3 + 24HO$, violetto.

Argille. — L'*argilla pura* è un *silicato d'allumina* idrato, la cui composizione può essere rappresentata dalla formola $Al^2O^3,2SiO^2 + 2HO$; essa proviene dalla decomposizione del *feldspato*, silicato doppio d'allumina e di potassa, $KO,Al^2O^3,6SiO^2$, che, sotto l'influenza prolungata dell'acqua, scindesi in silicato di potassa, in silice ed in silicato d'allumina. È una terra grassa molle e duttile, spesso commista a materie estranee, quali carbonato di calce o magnesia, silicato di calce, ossido di ferro, ecc. La si riconosce al tatto grasso ed untuoso, al lustro che lo sfregamento dell'unghia le comunica ed alla proprietà di formare coll'acqua una pasta che s'indurisce cuocendo.

Quest'ultimo carattere rende le *argille* preziose per la fabbricazione delle stoviglie di ogni sorta, dalle più comuni, come i mattoni, le piastrelle, fino alle più stimate, come la porcellana. Sparse in grandissima copia sulla superficie della terra, dove si trovano a densi strati, le argille appartengono a tutti i terreni; la loro impermeabilità fa sì che le acque piovane che s'infiltrano nel suolo, sono trattenute dagli strati argillosi, scorrono sulla loro superficie e sono l'origine di sorgenti più o meno abbondanti nei luoghi dove questi strati si accostano o sono alla superficie del suolo.

Oltre l'*argilla comune*, detta *argilla figulina*, adoperata dai vasai e dagli scultori, se ne distinguono parecchie specie, e sono:

1.° L'*argilla da follone*, *argilla smettica*, argilla tenerissima che serve precipuamente a togliere ai panni l'olio impiegato nella loro fabbricazione; in certi paesi se ne fa uso a guisa di sapone, per nettare la biancheria. Queste argille contengono in media 45 per 100 di silice, 20 d'allumina, con un po' d'ossido di ferro; il resto è acqua;

2.° L'*argilla da porcellana*, *caolino* dei Chinesi, che s'incontra frequentemente nei paesi delle montagne granitiche; le più belle varietà bianche servono nella fabbricazione della porcellana. I dintorni di Saint-Yrieix, presso Limoges, contengono un giacimento di *caolino* che è l'oggetto di una speculazione molto attiva; il *caolino* contiene 31,09 di silice, 34,6 d'allumina e 12,17 d'acqua; il resto è formato di silice libera;

3.° L'*argilla calcare*, nota sotto il nome di *marna*, miscellanea naturale ed in proporzioni variabili di calcare, di argilla e di sabbia, impiegata specialmente nella fabbricazione dei mattoni, dei materiali laterizii e delle stoviglie comuni, quando il calcare che essa contiene è in piccola proporzione;

4.° L'*argilla plastica*, tenacissima e refrattaria, colla quale si fa la majolica fina. Si è dato questo nome in geologia, all'argilla situata alla base dei terreni terziarii, e che copre immediatamente la creta: tale è l'argilla di Auteuil e di Vaugirard, vicino a Parigi. Si cita benanco l'argilla di Stourbridge, in Inghilterra; la *terra da pipa* di Vollendar, presso Coblenza, e l'argilla di Gross-Almerolde, della quale si fanno i crogiuoli di Assia;

5.° L'*argilla piombaggine*, argilla mista di bitume e carbone, e che si impiega con vantaggio alla fabbricazione dei crogiuoli per l'acciajo fuso.

L'uso dell'*argilla* per la fabbricazione delle stoviglie risale alla più remota antichità. In Omero, nella Bibbia, si parla dei lavori dei vasai; ma convien giungere ai Greci ed ai Romani per trovare l'arte del vasajo applicata agli oggetti di uso giornaliero ed agli oggetti di lusso. I primi oggetti di terra cotta che l'uomo abbia saputo fabbricare, scrive il signor Figuier (1) sono i mattoni che servono alle costruzioni. Questi si preparano con un' argilla grossolana. Dopo aver fatto, con questa terra argillosa e coll'acqua una pasta, si dà a questa la forma di mattone e si espone al calore. I mattoni cotti debbono il loro color rosso all' ossido di ferro che contengono. Si dà loro la forma colla mano o in cornici rettangolari cosparse di sabbia. Per cuocerli si mettono in mucchio, lasciando qua e là degli intervalli dove si arde il combustibile. Si cuociono parimenti in fornaci.

Le stoviglie comuni, come sarebbe il vasellame da cucina, i vasi da fiori, certe specie di tubi, ecc., si fabbricano con argille impure che si lasciano imputridire per vari anni nelle fosse all'intento di renderle più plastiche, ossia più atte a subire la modellazione.

Il *tornio da vasajo*, o *torchio figulino*, che serve a modellare tutte le stoviglie, è uno dei più antichi strumenti dell'industria umana (fig. 151 a pagina 353). Consiste in un gran disco di legno, al quale l'operajo imprime col piede un movimento di rotazione. Un secondo disco più piccolo, che porta la pasta da lavorare, è fissato sull' estremità superiore dell'asse verticale al quale è attaccato il disco grande inferiore.

L'operajo, assiso sopra un banco, colloca nel centro del piccolo disco una certa quantità di pasta umida e molle e, imprimendo col piede un moto di rotazione al tornio, prende la pasta con ambe le mani ed ora allargandole ora restringendole in alto perviene a darle la forma che vuole.

Le *stoviglie greche*, inesattamente chiamate *stoviglie etrusche*, e le *stoviglie campaniane* (fig. 153 a pag. 361) appartengono alla classe delle stoviglie tenere lustrate che oggidì più non si fabbricano (2).

La *majolica* è stoviglieria comune, preparata con dell'argilla che, dopo cotta, si copre di uno smalto opaco composto di *ossido di piombo* e *di stagno*. Si pretende che i primi a servirsi della majolica sieno stati gli abitanti dell'isola di Majorca.

Gli Italiani ebbero di là i primi saggi di cui fecero uso, tant' è che ancor oggidì le danno il nome di quel paese. Tuttavia c'è luogo a credere che questa composizione fosse conosciuta dagli Egizi. Lo smalto che copriva le loro stoviglie era verde o turchino. In Francia, il nome di *faïence*, viene, secondo gli uni, da Faenza, in Italia, dove si cominciò a fabbricare la *faïence*

---

(1) FIGUIER: *L'Alchimie et les Alchimistes. — Les grandes inventions modernes.*

(2) Dobbiam richiamar l'attenzione dei nostri lettori sulla *Histoire de la Céramique*, della quale si fecero due edizioni successive che non bastarono certo a esaurire il più legittimo successo. L' autore signor Edoardo Garnier, addetto alla direzione delle Belle arti e già conservatore aggiunto del museo ceramico di Sèvres, ha illustrato egli stesso il suo libro d' incisioni e di cromolitografie che danno i tipi esatti dei differenti prodotti dell'arte della terra presso tutti i popoli e a tutte le epoche, accompagnandoli con un gran numero di marche le quali permettono di riconoscerne la provenienza.

(majolica) nel 1299, e, secondo altri, da Fayence, piccola città della Provenza, primo luogo in Francia dove si fabbricasse.

Sotto il governo di Guidobaldo II, duca d'Urbino, si dipingeva la majolica secondo i disegni o le incisioni dei più insigni pittori di quell'epoca e dello stesso Raffaello, che non disdegnò di occuparsene e quest'è la ragione per cui trovansi, ancora a'nostri tempi, vasi di questa sostanza le cui pitture sono ricercate.

Parecchie città della Francia si diedero a questo genere di lavoro e lo portarono ad un alto grado di perfezione. Le belle figure di Enrico II e di Enrico III, che sono applicate alla tomba di Diana di Poitiers, sono state fatte ad Ecouen. Le manifatture di Sèvres e Poitiers godono fama in tutta Europa.

Le *majoliche comuni* hanno l'inconveniente che il loro smalto si screpola pel lungo uso, e lascia allora penetrare dalle fenditure nell'interno, le materie grasse od altre che non si possono più scacciare, e che finiscono per dar-loro un cattivo odore. Le *majoliche fine* sono formate con una pasta bianca, detta terra da pipe; ed è con questa stessa qualità di argilla che si fabbricano le pipe.

La *porcellana* è la più preziosa delle stoviglie, perchè, come abbiam detto, è ottenuta da un'argilla particolare, chiamata *caolino*, che è di una purezza assoluta.

L'arte di fabbricar la porcellana è stata conosciuta e messa in pratica, circa due secoli avanti l'èra nostra, in China e al Giappone, dove esistono ricchissimi giacimenti di *caolino*. Il celebre monumento conosciuto sotto il nome di *Torre di porcellana*, fa comprendere a qual punto la porcellana fosse comune in China fin dai tempi più antichi. Tuttavia fu solo nei primi anni del secolo XVII che i viaggiatori venuti dall'Oriente portarono in Europa e fecero conoscere questo prezioso prodotto ceramico. In tutte le parti d'Europa si attese tosto con ardore ad imitare e riprodurre quel bellissimo vasellame. I sovrani dedicarono somme ragguardevoli a provocare quella scoperta che avrebbe arricchito i loro Stati, e finalmente nel 1707, l'arte d'imitare la porcellana della China fu, dopo lunghe ricerche, scoperta in Sassonia dall'alchimista Böttticher. Un giacimento di *caolino* trovato presso Aue, lo aveva messo in grado di mandare ad effetto quella notevole scoperta. Nel 1707, l'elettore di Sassonia erigeva a Dresda la prima manifattura di porcellana che fosse vista in Europa. Già da molto tempo, dice ancora il Figuier, in Europa si attendeva a cercare di riprodurre la porcellana che la China ed il Giappone avevano l'esclusivo privilegio di preparare, e la cui fabbricazione era, in quei due paesi, tenuta molto segreta. Nel secolo XVII, i principi promuovevano in ogni modo le indagini per trovare il modo di fabbricare quei preziosi vasellami, che erano vere meraviglie per splendore, durezza e trasparenza.

L'elettore di Sassonia aveva affidato al conte Ehrenfried Walter di Tschirnhaus la cura di eseguire ricerche speciali dirette a quello scopo. E fu sotto la sorveglianza particolare del conte di Tschirnhaus che a Böttticher era stato, per ordine dell'elettore, assegnato il soggiorno nella fortezza di Königstein per continuarvi i suoi lavori di alchimia.

Testimonio degli esperimenti del conte relativi alla fabbricazione di stovi-

Fig. 158. — Una fabbrica di vetri.

glie analoghe alla porcellana della China, il nostro adepto fu naturalmente stimolato a prender parte a'suoi lavori. La sua valentia come chimico e le sue cognizioni in mineralogia gli diedero il mezzo di ottenere interessanti risultati in questo genere di ricerche. Il conte di Tschirnhaus indusse allora il Bötticher a dedicarsi intieramente a questo problema industriale, più serio e più importante di quello del quale l'elettore aspettava la soluzione, vale a dire la pretesa fabbricazione artificiale dell' oro mercè i processi alchimici. Nel 1703, Bötticher scoprì la maniera di ottenere la porcellana rossa, o piuttosto un gres ceramico, specie di vasellame che non differisce dalla porcellana che per la sua opacità.

« Questo primo trionfo, questo primo passo nell' imitazione delle porcellane della China, soddisfece molto l'elettore di Sassonia, e per agevolare al Bötticher la continuazione delle sue ricerche ceramiche e delle sue esperienze d'alchimia, quel principe, il 22 settembre 1707, lo fece trasportare dalla fortezza di Königstein a Dresda, o piuttosto nelle adjacenze di quella città, in una casa provvista di un laboratorio ceramico che l' elettore aveva fatto disporre sulla *Jungferbastei*. Quivi Bötticher, in un col conte di Tschirnhaus, riprese le sue esperienze per fabbricare la porcellana bianca. Non s' era per altro menomamente allentata la sorveglianza, che esercitavasi sul dotto chimico e se qualche volta gli si concedeva di fare qualche gita a Dresda, egli era sempre accompagnato in carrozza dal conte di Tschirnhaus che era mallevadore della sua persona.

« Noi preghiamo i lettori, che fossero tentati di mettere in dubbio questi particolari, di rammentarsi come nel secolo XVII i numerosi tentativi che si fecero in Europa per la fabbricazione della porcellana fossero dappertutto circondati dal più rigoroso segreto; che la prima manifattura di porcellana che fu stabilita in Sassonia, quella del castello di Alberto, era una vera fortezza con fossa e ponte levatojo, della quale nessun estraneo poteva passare la soglia; — che gli operai colpevoli di indiscrezione erano condannati come rei di delitti di stato a detenzione perpetua nella fortezza di Königstein, — e che a salutare memoria di tutti, ogni mese scrivevansi sulla porta delle officine, queste parole: *Segreto fino alla tomba*. Ond' è che l' elettore di Sassonia aveva due motivi di tenere sotto custodia la persona del Bötticher, occupato, per suo incarico, alla doppia ricerca della porcellana e della pietra filosofale.

« Il conte di Tschirnhaus morì nel 1708; ma questo avvenimento non interruppe i lavori del Bötticher, che nell'anno successivo riuscì a fabbricare la vera porcellana bianca, servendosi del caolino che aveva scoperto ad Aue vicino a Schneeberg. E si fu in mezzo alla stretta sorveglianza di cui continuava ad essere circondato che il nostro chimico fu obbligato di eseguire le lunghe e penose esperienze che lo condussero all'importante scoperta. Ma il suo natural buon umore non venne meno per questo ostacolo. Era d'uopo passare intiere notti intorno ai forni di porcellana, e, mentre facevansi quegli esperimenti di cottura che duravano tre o quattro giorni non interrotti, Bötticher non abbandonava il posto, e coi suoi motti spiritosi e la sua conversazione gioviale sapeva tener desti anche gli operai da lui dipendenti.

« La fabbricazione della porcellana per la Sassonia valeva assai più che

una fabbrica d'oro. Avvalorato dal felice risultato ottenuto Böttticher ardì confessare all'elettore che egli non possedeva il segreto della pietra filosofale, e che non aveva mai lavorato se non colla polvere che Lascaris avevagli confidata. L'elettore perdonò a Böttticher. La fabbricazione della porcellana era pel suo paese un tesoro più serio assai di quello che aveva tanto bramato.

« Sino dal 1706, mentre viveva tuttora il conte di Tschirnhaus, era stata fondata nella città di Dresda una prima fabbrica di porcellana rossa; un'altra fabbrica di porcellana bianca fu creata nel 1710 nel castello d'Alberto, a Messen, allorchè Böttticher ebbe scoperto il fortunato impiego dal caolino di Aue. Böttticher riacquistò tutti i suoi onori ed eziandio il suo titolo di barone. Egli ricevette inoltre la distinzione ben meritata di direttore della manifattura di porcellana di Dresda. »

In Francia, gli sforzi fatti per imitare la porcellana della China e del Giappone finirono egualmente per essere coronati dalla buona riuscita. Nel 1727, si cominciò a fabbricare in Francia un vasellame bianco, translucido, a coperta brillante, che per la sua composizione differisce molto dalla porcellana dura, e che chiamasi *porcellana a pasta tenera* o *vecchio sèvres*. Ma la fabbricazione di questa pasta, molto costosa e molto difficile, cessò non appena fu scoperto a Saint-Yrieix, presso Limoges, un giacimento di vera terra da porcellana. La manifattura reale di Sèvres venne fondata nel 1756, e, l'anno seguente, l'imperatrice Maria Teresa ricevette da Luigi XV un servizio di questa porcellana. Da poi, si stabilì un gran numero di tali manifatture in Francia ed altrove.

L'argilla impiegata oggidì per la fabbricazione è il caolino di Saint-Yrieix, materia bianca e dolce al tatto; vi si mescola un po' di sabbia e di creta. Cominciasi per iscaldare queste materie al rosso e si gettano in acqua fredda; si riducono in polvere per mezzo di molle, poi si lavano per separarne i granelli grossi. Dopo averle mescolate ed umettate in parte, ottiensi una pasta più solida, che un uomo pigia camminandovi sopra a piedi scalzi. Tutte queste operazioni vogliono essere eseguite colla massima diligenza. Si abbandona poi la pasta per vari anni in cantine umide, dove essa imputridisce, vale a dire che la tenue quantità di materia organica che può contenere si distrugge per mezzo della fermentazione.

Prima di procedere alla fabbricazione degli oggetti, si volta e si rivolta la pasta a mano; se ne formano delle palle, che si gettano con forza sulla tavola di lavoro per farne uscire le bolle di gas che può contenere in seguito alla putrefazione. La prima modellatura o lo *sbozzamento* si fa sul tornio da vasajo. Ma l'oggetto preparato a questo modo non potrebbe essere passato alla cottura, poichè ancora troppo imperfetto. Si termina di dargli la voluta forma in una seconda operazione; quella di lavorarlo al tornio. Si lascia che l'oggetto si asciughi alquanto all' aria, poi l' operajo mettendo il tornio in rotazione intacca l'oggetto con uno strumento tagliente e gli dà il necessario spessore e la purezza dei contorni. Tutti gli oggetti o le singole parti di essi non sono foggiati dall' operajo sul tornio. Molti si foggiano per mezzo di forma, o per mezzo di colatura.

Quando vogliasi foggiare colla *forma*, la pasta ceramica vien posta in una

forma vuota, della quale essa riceve le impronte. La forma è solitamente di gesso. I pezzi rotondi come sarebbero manichi, colonne, si ottengono in forme composte di due metà eguali. Si dà la forma separatamente a ciascuna delle due parti, e mentre la pasta è ancor tenera, si congiungono esattamente le due metà della forma. I tubi e le storte di porcellana, i becchi di tejera e molti altri pezzi vuoti si fanno per colatura. Se in una forma di gesso porosa versasi una poltiglia liquida di porcellana, la forma assorbe molt'acqua ed alla superficie interna della medesima aderisce uno strato di pasta. Si lascia scolare la parte liquida che rimane e si riempie di nuovo la forma. Un secondo strato di pasta si sovrappone al primo; si continua quest'operazione fino a che siasi ottenuto lo spessore che si desidera.

Gli oggetti di porcellana foggiati con questi diversi metodi si lasciano asciugare lentamente per poi sottometterli ad una prima cottura nella parte superiore del forno. Essi prendono in tal modo una certa consistenza, ma sono molto porosi e non si potrebbero impiegare agli usi cui son destinate le stoviglie.

In tale stato portano il nome di *biscuit*.

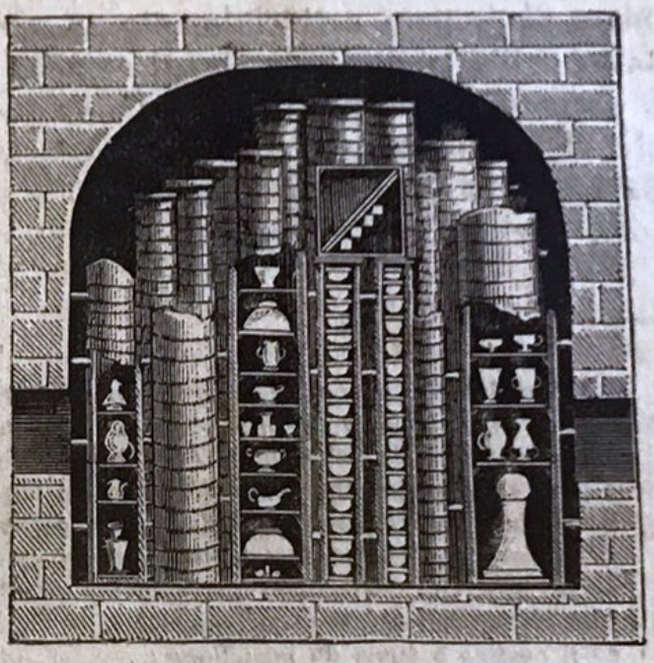


Fig. 159. — Oggetti nelle cazette.

La coperta o verniciatura che si applica dopo questa prima cottura dell'oggetto, ha per iscopo di impedire che la stoviglia assorba i liquidi, dandole in pari tempo una lucidezza ed una levigatezza piacevole alla vista. La materia che costituisce la coperta o vernice della porcellana è il *feldspato*, roccia naturale che ha grande analogia di composizione coll'argilla che serve ad ottenere la porcellana; essa si fonde ad una temperatura inferiore a quella che guasterebbe la forma del vaso. La *coperta*, ridotta in polvere estremamente fina, è messa in sospensione nell'acqua. L'operajo immerge abilmente nel liquido l'oggetto che vuolsi inverniciare; l'acqua viene assorbita dalla pasta porosa, e la materia vetrificabile si depone alla sua superficie. Ove si volesse dar la vernice a pezzi già cotti e non porosi, si dovrebbe applicarla per mezzo di pennello o per inaffiamento. Gli oggetti sono allora pronti a subire la seconda cottura. A quest'uopo vengono collocati in *cazette* o cilindri di terra refrattaria (fig. 159) che si accatastano gli uni sopra gli altri nei forni. Queste *cazette* proteggono la superficie della porcellana contro l'azione del fumo e delle materie che questo trascina seco. Il forno da porcellana è a tre piani: il piano superiore, dove la temperatura è meno elevata, serve ad indurire *(dégourdir)* i pezzi; gli altri due piani, dove si opera la cottura, sono scaldati da quattro focolari esterni. Quando la cottura è terminata, si lascia che il forno si raffreddi lentissimamente, poi, per ritirarne gli oggetti, vi si penetra da aperture che al principio dell'operazione s'erano accuratamente murate con mattoni refrattarii.

Qualora si voglia coprir la porcellana di dorature o di pitture, vale a dire *decorarla*, si applica sull' oggetto già cotto e coperto di vernice, dell' oro in polvere o degli ossidi metallici: l'*ossido di cobalto* per il turchino, l'*ossido di rame* o l'*ossido di cromo* per il verde, l'*ossido di uranio* ed il *cromato di piombo* pel giallo, il *sesquiossido di ferro* pel rosso, la *porpora di cassio* per i rosa e i violetti. Queste sostanze sono mescolate con un *fondente* che è di solito il borace, quindi scaldate in muffole sino alla fusione della materia vetrificabile (1).

Oltremare artificiale. Un composto d'alluminio di composizione non ancor ben definita, ma di una importanza tecnica grandissima è l' *oltremare* del quale è necessario fare un breve cenno. Esiste in natura un minerale molto raro detto *lapislazuli* che sotto il nome di oltremare veniva una volta estesamente impiegato come colore nella pittura: esso sembra essere una combinazione di silicato di alluminio e sodio e di polisolfuri di sodio: oggidì l'oltremare si prepara artificialmente su vastissima scala scaldando fuori del contatto dell'aria una miscela di argilla, soda calcinata o solfato di sodio, solfo e carbone: si forma dapprima una massa verde detta *oltremare verde:* questa viene liscivata con acqua, essiccata, mista a polvere di solfo e poi scaldata all'aria fino a che abbia preso la voluta colorazione azzurra. La causa del color azzurro dell'oltremare non è ancor accertata: ritengono taluni che essa

---

(1) A completare l'importante argomento delle argille stimiamo ben fatto riportare quanto scrive in proposito il chiarissimo professore dottor L. Gabba nel suo *Trattato di Chimica:*

« Dal punto di vista delle applicazioni tecniche le argille si distinguono in:

1.° *refrattarie,* cioè che non si fondono alla più elevata temperatura delle fornaci;

2.° *fusibili,* che si fondono ad elevata temperatura;

3.° *calcari,* che contengono molto carbonato calcare e fanno viva effervescenza cogli acidi;

4.° *ocracee,* che contengono una notevole quantità di ossidi metallici che le colorano.

« Alle argille refrattarie appartengono:

1.° il *caolino* o *terra da porcellana;*

2.° la *terra da pipe.*

« Alle fusibili appartengono:

1.° l'*argilla figulina* o da *vasellajo* (contiene calce e ferro);

2.° l'*argilla da follone* (contiene magnesia).

« Alle calcari appartengono:

1.° la *marna;*

2.° la *terra comune* (vi si trova anche sabbia, calce, ferro, pezzi di minerali eterogenei ed avanzi vegetali).

« Alle *ocracee,* le ocre propriamente dette, di cui ve ne hanno di rosse, di gialle, di verdi e brune, che devono la loro colorazione ad idrossidi di manganese o di ferro.

« La massa terrosa più o meno coerente e colorata che ricopre quasi ovunque la superficie della terra dicesi *terra coltivabile;* essa è una miscela di avanzi di rocce più o meno suddivise coi prodotti della disaggregazione delle medesime (argilla, sali solubili) e cogli avanzi vegetali ed animali (chumus): i componenti immediati della terra coltivabile sono dunque, argilla, sabbia, calce, humus: a seconda che predomina l'uno o l'altro di questi componenti il terreno dicesi argilloso, sabbioso, calcare. La parte minerale del terreno fornisce alle piante gli alimenti inorganici (potassa, calce, silice, acido fosforico, ecc.), di cui hanno bisogno: la parte organica somministra alle piante acido carbonico ed ammoniaca: la sabbia ha l'ufficio di tenere il terreno poroso, accessibile all' aria: l'argilla serve ad assorbire dall'aria acido carbonico ed ammoniaca per darli poi alle piante: essa serve anche a trattenere l' umidità ed alcuni sali minerali i quali poi vengono assimilati dalle piante. I componenti che le piante sottraggono al terreno (sia organici che inorganici) devono essere restituti al medesimo mediante la *concimazione.*

« La proprietà dell'argilla di diventare solida e dura mediante la cottura è la base della sua estesa applicazione per la fabbricazione degli articoli detti di *terra cotta.* Si distinguono due specie di articoli di terra cotta: 1.° i compatti, non porosi (porcellana); 2.° i porosi (terraglia, majolica, *fayence*, laterizi). »

sia dovuta all'esistenza di un composto solforato complesso la cui natura non è per anco nota: trattando l'ultramare con acido cloridrico, la colorazione azzurra scompare, mentre si separa solfo e si sviluppa idrogeno solforato, ciò che indicherebbe l'esistenza di un polisolfuro: oggi si prepara anche ultramare violetto e rosso.

Vetro. — Narrasi Plinio come certi mercatanti che viaggiavano in Fenicia per oggetto del loro commercio che era il *natron* o carbonato di soda impuro, sostassero una sera sulle sponde del fiume Belo; e si disponessero a cenare ed a passare quindi la notte sulla sabbia della riva. Per sostenere i vasi nei quali cuocevano i loro alimenti, vi collocarono sotto dei grossi pezzi di natron. Terminato il loro pasto, s'addormentarono, senza darsi cura di spegnere i fuochi. All'indomani, quando si svegliarono, dovendo rimettersi in cammino, si accinsero a raccogliere i loro vasi, ma quale non fu la loro meraviglia trovando invece dei pezzi opachi di natron, dei frammenti di una materia solida e al un tempo trasparente. Notarono che porzione della sabbia su cui posavano i carboni era scomparsa; la fusione della sabbia e del natron avevà dunque prodotto quella sostanza ignota. Era trovata la composizione del vetro (fig. 156 a pag. 382).

Gli Egizi e i Fenici conservarono a lungo il monopolio della fabbricazione del vetro. Soltanto verso il primo secolo dell'era cristiana cominciarono a fondarsi delle vetrerie nelle Gallie e nella Spagna. Nulladimeno, il vetro era tuttora carissimo a Roma, al tempo dei primi imperatori, poichè Nerone pagò due coppe di vetro, abbastanza piccole, al prezzo di seimila sesterzii (600 franchi circa). I Romani non si servivano di vetri per le loro finestre, ma di leggiere lastre di alabastro trasluciclo, o di fogli semitrasparenti di solfato di calce, e di piccole placche di marmo artisticamente riunite che lasciavano tra le une e le altre degli interstizii dai quali penetrava la luce. I primi edifici chiusi da vetri incassati in scanalature di legno, trattenuti da pezzi di gesso, furono le chiese di Brioude e di Tours, sullo scorcio del sesto secolo, e la basilica di Santa Sofia, a Costantinopoli, nel 627.

Non fu se non sotto Luigi XIV, che si eressero in Francia grandi vetrerie per cura di Colbert, che a forza di raggiri, di promesse e danaro, fece venire degli operai della manifattura di specchi stabilita a Murano, presso Venezia; essendo il governo di quella repubblica gelosissimo del monopolio dei vetri e dei prodotti affini cioè specchi e conterie (1).

Il vetro è un *silicato* a base di *potassa* o di *soda*, unito a un silicato d'*allumina*, di *calce*, d'*ossido di ferro* o d'*ossido di piombo*. A seconda della sua composizione, il vetro presenta proprietà differenti, e per conseguenza delle

---

(1) Il vetro è uno dei più antichi e dei più curiosi prodotti della chimica applicata. Le mummie delle catacombe di Menfi come pure quelle della Tebaide sono ornate di vetri lavorati, e la Bibbia ne parla in più luoghi (*Job*, XXVIII, 17; *Prov.*, XXIII, 31, ecc.). Aristotele, fra' Greci; Lucrezio, Plinio ed altri fra' Romani ne discorrono, asserendo che erano assai ricercati come oggetti di lusso i vetri di Sidone e d'Alessandria d'Egitto; nelle quali città conservasi l'arte di tagliarlo ed inciderlo, di colorarlo variatamente e di ricoprirlo d'oro. In Roma l'arte vetraria decadde colla decadenza dell'impero e colle successive invasioni dei Barbari. I Crociati la riportarono in Europa, dove si stabilì dapprima in Venezia nelle famose fabbriche di Murano nel secolo XIII, che ne fece per lungo tempo esclusivo commercio. Finalmente nello stesso secolo la vetraria si diffuse e si perfezionò in varie parti d'Europa e segnatamente in Boemia.

applicazioni diverse, che rilevansi dai seguenti quadri che togliamo dall'opera di Girardin:

Specie di vetro	Materie che lo compongono	Natura chimica	Usi
Vetro da invetriate per finestre e lastre	Sabbia bianca, sale di soda o solfato di soda, frantumi di vetro bianco, creta o calce, ossido di manganese.	Silicati di soda e di calce pressochè sempre misti con allumina, ossido di ferro e di manganese.	Vetreria, fabbricazione degli specchi e delle lastre.
Vetro da bicchieri. — Vetro di Boemia. — Crown-glass	Identiche materie; ma il sale di soda è surrogato dal carbonato di potassa.	Silicati di potassa e di piombo.	Vasi da bere, ampolle, storte. Il crown-glass serve a fare gl'istrumenti d'astronomia, i binocoli o cannocchiali da teatro, le lenti da ingrandimento.
Vetro da bottiglia	Sabbia ferruginosa, ceneri recenti, ceneraccio, sode brute di fuco, argilla gialla e frammenti di bottiglie.	Silicati di potassa o di soda, di calce, d'allumina e d'ossido di ferro. Il suo colore verdastro è dovuto al ferro ed al carbone.	Bottiglie comuni.
Cristallo	Sabbia bianca, carbonato di potassa purificato, ossido rosso di piombo o minio, un po' di nitro o di borace.	Silicati di potassa e di calce.	Vasi da bere, boccette, ampolle, ecc.
Flint-glass	Idem.	Silicati di potassa e di piombo, più ricchi di piombo che non sia il cristallo.	Lenti acromatiche per cannocchiali astronomici, tutti gli oggetti d'ottica.
Strass	Cristallo di rocca o sabbia bianca, potassa pura, minio, borace ed acido arsenioso.	Silicati di potassa e di piombo, più ricchi di piombo che non sia il flint-glass.	Imitazione delle pietre preziose.

Proporzione in peso dei principii costituenti.

Materie	Vetro da invetriate	Vetro da lastre e specchi	Vetro da bottiglia	Vetro di Boemia	Crown-glass	Cristallo	Flint-glass	Strass	Smalto
Silice	69,65	76,00	45,60	76,00	62,80	61,00	42,50	38,20	31,60
Potassa	»	»	6,10	15,00	22,10	6,00	11,70	7,80	8,30
Soda	15,22	17,50	»	»	»	»	»	»	»
Calce	13,31	3,75	28,10	8,00	12,50	»	0,50	»	»
Allumina	1,82	2,75	14,00	1,00	2,00	»	1,80	1,00	»
Ossido di ferro	»	»	6,20	»	»	»	»	»	»
— di manganese	»	»	»	»	0,60	»	»	»	»
— di piombo	»	»	»	»	»	33,00	43,50	53,00	50,30
Acido stannico	»	»	»	»	»	»	»	»	9,80
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100.00

La fabbricazione del vetro (fig. 158 a pag. 377) varia alcun poco, a seconda del prodotto che vuolsi ottenere: ma qualunque sia la qualità del prodotto stesso, si mescolano dapprima le materie in opportune proporzioni, e si mettono in

crogiuoli d'argilla refrattaria che si collocano in fornaci costruite di mattoni refrattarii e scaldate a legna od a carbon fossile (fig. 161). Rimpetto ad ogni crogiuolo havvi un' apertura, praticata nella parete del forno e chiamata

Fig. 160. — La marina americana utilizzò la luce del magnesio per impedire di rompere il blocco dei porti.

ouvreau (1). Il calore fa fondere le materie contenute nei crogiuoli e determina la formazione del vetro, che, a quella temperatura, è una materia liquida

(1) Questo vocabolo non ha il suo corrispondente in italiano; tutti i dizionarii lo traducono *apertura laterale delle fornaci da vetro.*

alla superficie della quale salgono alcune impurità chiamate *fiele del vetro*, che tolgonsi con utensili di ferro. Poi si modera il fuoco e si lascia abbassare la temperatura in guisa da dare al vetro la consistenza pastosa che permette di lavorarlo.

Per fabbricare i vetri da finestre e le lastre si procede a questo modo: davanti ad ogni crogiuolo trovasi un piano di ghisa o di pietra, all' altezza di $2^{m},50$ dal suolo; ogni crogiuolo è servito da un *soffiatore* e da un ajutante chiamato *birichino*. Quest' ultimo ritira una certa quantità di vetro dal crogiuolo, immergendovi un tubo di ferro vuoto, chiamato *canna*. Questo tubo è circondato alla sua estremità superiore da un manico di legno, che permette all'operajo di maneggiarlo senza scottarsi. L'ajutante passa la canna al *soffiatore*, che, soffiando nel tubo, gonfia la massa di vetro e la fa passare per un certo numero di forme, fino a che ottiene una specie di manicotto cilindrico che distacca dalla canna e fende per lungo. Dopo quest'operazione, il manicotto è introdotto in un forno, dove, sotto l'azione del calore, si rammollisce; mentre è molle, l'operajo lo forza a stendersi sopra una superficie piana, passando sulla sua superficie una riga di legno, poi una sbarra di ferro terminata da una massa dello stesso metallo. Si spinge di poi quel foglio in un secondo compartimento del forno, dove la temperatura è meno elevata, e qui, raffreddandosi lentamente, prende una costituzione molecolare che assicura la sua solidità: questa operazione dicesi *ricottura*. Se il raffreddamento seguisse addirittura, il vetro si temprerebbe e si spezzerebbe al più lieve urto.

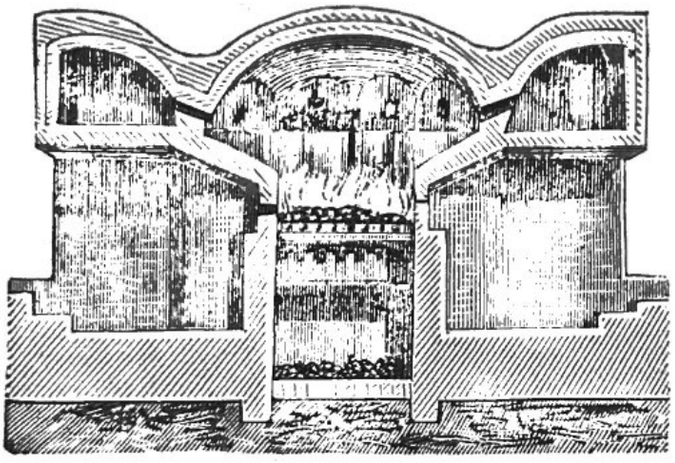


Fig. 161. — FORNACE DA VETRI.

Per la fabbricazione delle grandi *lastre*, il metodo che si adotta ancora oggidì, è dovuto ad Abramo Thévenard, che nel 1688 imaginò di colare il vetro fuso sulla superficie di tavole piatte. Questa colatura è un'operazione delicatissima; essa consiste nel portare il crogiuolo contenente il vetro in fusione al disopra di una tavola di ghisa calda, poi nel rovesciare il crogiuolo. Il vetro cola sulla tavola, vi si stende e si solidifica. Dopo la colatura, la lastra, tuttavia rossa ed appena rigida, è spinta, per mezzo di una larga pala, in un vicino forno e vi resta vari giorni, durante i quali essa si ricuoce. Le lastre sono poscia pulite per mezzo di speciali macchine, che non è nostro compito di descrivere. Qualora esse sien destinate a far degli specchi, si stagna una delle loro facce deponendo la lastra sopra un foglio di stagno disteso sopra una gran tavola di pietra, e coperto d' uno strato di mercurio. Si carica la lastra con dei massi di pietra, che, mercè la loro pressione, scacciano l' eccesso del liquido e determinano l'aderenza del foglio di stagno in lega col mercurio.

Nella fabbricazione delle bottiglie, il mastro vetrajo avendo ricevuto la canna caricata della quantità necessaria di vetro fuso, foggia primieramente il collo sur una placca di ferro, poi dà alla massa vetrosa la forma di una

pera, soffiando nella canna. Introduce questa massa in una forma. Il fondo della bottiglia è allora foggiato con un piccolo utensile di lamiera (1).

---

(1) Non sarà discaro al lettore di poter leggere quanto scrive, in proposito del *vetro*, il professor Gabba dal cui trattato riportiamo quanto segue:

« *Vetro.* — Di questo prodotto tanto importante vogliamo ora fare un breve cenno destinato a chiarirne la natura chimica sulla quale si hanno di solito idee o poco esatte o affatto erronee. Ci è noto che i silicati di potassio e di sodio sono facilmente fusibili e solubili nell'acqua: il silicato di calcio e i silicati degli altri metalli alcalino-terrosi sono invece insolubili e col raffreddamento cristallizzano: ma se si fonde insieme un silicato alcalino (di sodio o di potassio) e un silicato alcalino-terroso (p. es. di calcio) si ottiene un silicato misto che si presenta come una massa amorfa, trasparente, di fusibilità media, non intaccabile o solo poco intaccabile dall'acqua e dagli acidi: questo silicato misto è il *vetro*. Lo si prepara fondendo insieme una miscela di sabbia quarzosa, calce e soda o potassa in un forno a muffola: invece del carbonato di sodio o di potassio si può impiegare una miscela dei rispettivi solfati col carbone: questo riduce i solfati in solfuri che, fusi colla silice, si convertono in silicati. Si capisce facilmente che variando le proporzioni degli ingredienti varierà anche il prodotto risultante e che vi potranno essere quindi diverse specie di vetri.

« La classificazione delle diverse varietà di vetri può farsi secondo criterii diversi: Tomlinsen, per esempio, classifica i vetri in base alle materie prime impiegate; il Wagner li classifica secondo la loro composizione; il Benrath secondo il modo di lavorazione, e il Knapp-Stohmann secondo il modo d'impiego. Noi adotteremo la classificazione seguente che raccoglie in sè il doppio criterio della composizione e degli usi dei diversi vetri. Comìnceremo col distinguere i vetri in *vetri senza piombo* e in *vetri con piombo.*

« Fra i vetri senza piombo poniamo 1.° il vetro soffiato, cioè tutte le specie di vetri che si lavorano colla canna del soffiatore, cioè *a*) il vetro verde da bottiglie che è un silicato calcico, sodico o potassico con quantità variabili di silicati di allumina e di ferro: a seconda della dose del ferro si ha un vetro più o meno colorato in verde carico od in giallo che si impiega per bottiglie da vino e per oggetti di poco valore; *b*) il vetro mezzo bianco che ha la composizione del precedente, ma contiene però meno ferro: serve per bottiglie ordinarie, bicchieri, ecc.; *c*) il vetro bianco in cui il ferro è ridotto alle minime dosi: vi appartiene il vetro tedesco (boemo) e francese che si distingue dal comune vetro soffiato perchè contiene meno sodio e più potassio di quest' ultimo e serve specialmente per gli articoli molati (1); 2.° il vetro da finestre o l' inglese *Crown-glass* che ha la composizione dei migliori vetri soffiati e si distingue da questo solo per le manipolazioni impiegate nella confezione degli oggetti; 3.° il vetro da specchi che ha la medesima composizione dei precedenti colla sola differenza che si impiegano materiali più puri.

« Tra i vetri con piombo si trovano 1.° il *Flint-glass* o silicato potassico piombico con cui in Inghilterra si fabbricano i medesimi articoli pei quali in Boemia si impiega il vetro soffiato bianco: lo si usa anche per gli oggetti molati e per istrumenti ottici; 2.° il cristallo francese ed inglese (da distinguersi dal cristallo boemo che non contiene piombo) che contiene più piombo del precedente. Un tempo, parte della silice era rimpiazzata da acido borico, ma questo ingrediente è oggi quasi abbandonato perchè i vetri borici sono facilmente intaccati; 3.° lo *strasso* che serve per l' imitazione di pietre preziose, ha la composizione dei due precedenti e viene colorato da diversi ossidi metallici; lo *smalto* che è un silicato di potassio e piombo misto a sostanze insolubili (nel vetro fuso) come ossido di stagno e d'antimonio e fosfato calcico destinati ad impartire agli smalti l'opacità che li caratterizza.

« Il vetro ordinario da finestre e da bottiglie è preparato, come dicemmo, coi materiali meno puri: il suo color verde devesi alla presenza di ossido ferroso: per togliere questo color verde si usa aggiungere alla pasta da vetro il perossido di manganese (MnO^2): quest'ultimo ossida il ferro il cui silicato è leggermonte colorato in giallo, mentre il silicato di manganese ha color violetto: queste due colorazioni sono complementari una rispetto all'altra e quindi si neutralizzano: il vetro cioè diventa incoloro. Per ottenere vetri colorati si ricorre ad ossidi metallici che si disciolgono nella pasta fusa del vetro: il verde si ottiene col rame e col cromo, l' azzurro col cobalto, il rosso coll' ossido cuproso: questi ossidi metallici trovansi nel vetro allo stato di silicati.

« I materiali impiegati per la fabbricazione del vetro vengono dapprima ridotti in polvere fina, poi sono intimamente mescolati e introdotti entro crogiuoli di terra refrattaria collocati in un forno dove sono scaldati fino a che il contenuto sia fuso.

« Il vetro resiste, come dicemmo, all'azione dell'acqua e degli agenti chimici (eccetto l'acido fluoridrico), ma solo però entro certi limiti: il vetro in polvere trattato con acqua cede a questa quantità notevoli di silicati alcalini: una lenta alterazione subisce il vetro esposto all' azione dell'acido carbonico; l' irideszenza del vetro delle finestre delle stalle è un indizio di tale alterazione.

« Scaldando il vetro per lungo tempo entro la sabbia, il gesso o la cenere, esso perde parte degli alcali, diventa opaco e cristallino: un tale vetro dicesi 1.° *porcellana di Réaumur.* »

---

(1) Questo vetro serve per gli utensili chimici.

Zirconio (Zr = *53,6*). — Il *zirconio*, scoperto da Klaproth nel 1789, e isolato da Berzelius nel 1805, comechè sia collocato fra i metalli, presenta tali caratteri esteriori dei metalloidi, che alcuni chimici pensarono di collocarlo nella serie a lato del *boro* e del *silicio*. Trovasi raramente in natura ove si presenta allo stato di silicato; si può ottenere allo stato libero decomponendo il fluoruro di zirconio per mezzo del potassio. Si presenta allora sotto la forma di una polvere nera o grigio cupa, amorfa, oppure di fogliette cristalline che sotto al brunitojo prendono uno splendore metallico. Non ha alcuna applicazione. Si conoscono tre composti di zirconio: il *cloruro*, il *fluoruro* e l'*acido zirconico* o *idrossido di zirconio*.

Torio (Th = *59,6*). — Il *torio* è stato scoperto da Berzelius in un minerale chiamato *torite*, che si trova nell'isola di Lovòn in Norvegia. È esso pure un elemento rarissimo: esiste in natura allo stato di silicato. Allo stato libero si presenta in polvere nera, di un aspetto metallico, insolubile nell'acqua e poco solubile negli acidi; brucia all'aria convertendosi in biossido. La *torite* è un minerale nero, d'aspetto vetroso, che riga il vetro e pesa 4,8.

Ittrio (I = *32,2*). — Questo metallo, appena conosciuto, s'ottiene trattando col potassio il suo cloruro anidro; tuttavia, nel 1827, il signor Wöhler lo ha ottenuto sotto forma di piccole pagliuzze splendenti di un color grigio nero. Non lo si ebbe però ancora con certezza allo stato di purezza; va sempre accompagnato da due altri metalli: l'*erbio* ed il *terbio*. Lo si trova in varie specie di minerali che rinvengonsi in Isvezia ed in Norvegia, e che chiamansi *gadolinite, ortite* e *ittrotantalite*.

Cerio (Ce = *47,5*), **Lantanio** (La = *47*), **Didimio** (D = *49,6*). — Questi tre metalli sono riuniti negli stessi minerali; le loro proprietà chimiche hanno la massima somiglianza, e la loro assoluta separazione è difficilissima. Il *cerio* è stato scoperto, quasi al tempo stesso, nel 1803, da Klaproth, e Berzelius. Fu rinvenuto dapprima in un minerale pesantissimo, che fu denominato *cerite;* ma di poi venne trovato nell'*ittrocerite*, nel *fluoruro di cerio*, nella *gadolinite*, nell'*ortite*, ecc.; in tutti questi, è accompagnato da *lantanio* e da *didimio*, le proporzioni dei quali non sono le stesse in tutte queste specie.

Il *cerio*, il *lantanio* e il *didimio* non possono essere ottenuti se non facendo agire il potassio od il sodio sui loro clorori anidri. Sono allora delle polveri di un bruno carico, che sotto al brunitojo prendono lo splendore metallico ed un colore di grigio più o meno cupo.

Il *lantanio* si ottiene allo stato metallico mediante l'elettrolisi del suo cloruro; pel colore e per la lucentezza assomiglia al ferro: esposto all'aria si ossida: il suo idrato è un precipitato gelatinoso di reazione alcalina. Il *cerio* rassomiglia al lantanio, ma è più stabile di questo nell'aria. Il *didimio* assomiglia esso pure al lantanio; ha per altro un colore giallognolo: abbandonato all'aria, si ossida e brucia spandendo una viva luce.

Magnesio (Mg = *12; densità = 1,75*). — Il *magnesio* è un metallo di colore grigio ferro o bianco d'argento, si fonde alla temperatura di fusione del zinco. Scaldato all'aria, si accende e brucia con splendore abbagliante. Cotesto splendore lo ha fatto denominare il *metallo dell'illuminazione*, poichè la luce

che emana colla sua combustione è di gran lunga più intensa di quella di qualsiasi altro combustibile.

Bunsen e Roscoe hanno infatti constatato che un filo d'un terzo di millimetro di diametro spande abbruciando tanta luce quanto 74 candele ordinarie; che per mantenere questa viva luce per lo spazio di un minuto, basta abbruciare un filo lungo 9 decimetri, del peso di $0^{gr},12$; che un decigramma che abbruci in seno all' ossigeno ha uno splendore eguale a quello di 100 candele. Si può quindi servirsi con vantaggio di una lampada a *magnesio* per l' illuminazione delle miniere e delle cave, per quella dei fari, e per i segnali in mare durante la notte. La marina americana se ne serviva per impedire alle navi di rompere il blocco dei porti col favore dell'oscurità della notte (fig. 160 a pag. 385). Senonchè il suo splendore non è forse la qualità più preziosa di questa luce; le sue proprietà chimiche sono più curiose ancora, e da qualche tempo si prestano ad un importante applicazione. La luce del *magnesio*, analizzata col prisma, dà uno spettro ricchissimo di luce verde e di luce turchina; essa contiene inoltre, nella parte oscura, al di là del violetto, molti raggi che hanno una gran potenza chimica. Si è calcolato che la luce mandataci dal sole, nel giorno più sereno, non contiene che 36 volte tanti raggi chimici quanti ne conterrebbe un filo di magnesio che producesse una fiamma eguale al diametro apparente del sole. La luce del magnesio può quindi essere sostituita con vantaggio a tutti i mezzi d'illuminazione artifiziale nel caso in cui si ha bisogno dell'intervento dei raggi chimici. Essa si presta con una meravigliosa facilità, sopratutto alla fotografia; essa agisce rapidamente quanto la luce elettrica, senza tirarsi dietro tutte le complicazioni della pila. Si può servirsene per riprodurre le volte accidentate delle grotte e delle catacombe, le sculture antiche dei nostri monumenti più oscuri, l' interno delle cattedrali gotiche, ecc. La si usò fin anco per fotografare le camere delle piramidi d' Egitto. Le applicazioni della luce di magnesio si moltiplicherebbero assai più, se si riuscisse a sostituire al metodo attuale di preparazione del metallo un altro sistema più economico, analogo a quello che s'impiega nella preparazione dello zinco.

Ossido di magnesio o magnesia ($MgO = 20,6$; *densità* $= 2,3$). — La *magnesia*, così denominata dal latino *magnes*, calamita, perchè questo corpo aderisce alla lingua, che esso attira, per così dire, come la calamita attira il ferro, è il solo *ossido di magnesio*.

È una polvere bianca, dolce al tatto, pochissimo solubile nell'acqua, senza odore nè sapore. Si trova abbondantemente in natura, allo stato di combinazioni, cogli acidi o con alcuni ossidi, specialmente allo stato di *carbonato*, nella *giobertite*, nella *dolomia*; di *solfato* e di *silicato*, nelle acque minerali e nell'acqua di mare; di *silicato* nel *serpentino*, nella *schiuma di mare*, nella *magnesite*, nel *talco*, ecc. L'*amianto* è un silicato doppio di magnesio e di calcio.

La *magnesia* si prepara calcinando il carbonato di magnesia. Si adopera, in medicina, per dissipare le acredini dello stomaco, e per combattere l' avvelenamento degli acidi e dell' arsenico. Essa forma cogli acidi dei sali di cui gli uni sono insolubili e terrosi, gli altri amari e purgativi. Il *carbonato* ed il *solfato* fra questi, sono i più importanti.

Si distinguono tre *carbonati di magnesia* (MgO,CO^2): il *carbonato neutro*, il

bicarbonato che fa parte della composizione di parecchie acque minerali, ed il *carbonato basico* o *sotto-carbonato*, conosciuto anche sotto il nome di *magnesia bianca*. Quest'ultimo costituisce un sale bianco, insolubile nell'acqua, senza sapore e notevole per la sua estrema leggerezza: è un miscuglio a proporzioni variabili, secondo la sua preparazione, di carbonato, ed idrato di magnesia. È spesso adoperato in farmacia per la preparazione della *magnesia* e per l'imitazione di certe acque minerali acidule. — Entra nella maggior parte delle formule officinali di polveri e di pasticche assorbenti, usate contro le acredini dello stomaco ed altri sconcerti cronici delle funzioni digestive.

Il *solfato di magnesia* (MgO,SO^3), di sapore amaro, solubile nell'acqua, esiste in natura sciolto in alcune acque minerali, da cui lo si estrae talvolta facendole evaporare: a Sedlitz, a Seidschutz, in Boemia, a Pullna, a Epsom, in Inghilterra; in Spagna v'ha una sorgente d'acqua minerale in cui se ne depositano dei cristalli acicolari lunghissimi e flessibili. Qualche volta lo si chiama *sale d'Inghilterra*, *sale d'Epsom* o di *Sedlitz*, o *sal amaro*. Esiste anche nell'acqua di mare, e lo si estrae dalle acque madri delle paludi saline; vi è sempre mescolata una quantità piuttosto grande di cloruro di magnesio. Questo sale è adoperato come purgante (15 a 30 grammi); lo si utilizza pure per la preparazione della *magnesia bianca*.

Cloruro di magnesio; esiste in soluzione in molte acque amare; allo stato cristallizzato in combinazione col cloruro potassico trovasi nella *carnalite:* lo si ottiene facilmente sciogliendo nell'acido cloridrico l'ossido ed il carbonato magnesico; è molto solubile nell'acqua da cui si separa coll'evaporazione in cristalli deliquescenti ed isomorfi del cloruro di calcio. Il cloruro magnesico forma doppii sali anche coi cloruri di potassio e di calcio; la *carnalite* dei depositi di Stassfurt è cloruro doppio di potassio e magnesio.

Il magnesio forma pure parecchi sali coll'acido fosforico; il *fosfato terziario* o *trimagnesico*, esiste in piccola quantità nelle ossa e nelle ceneri delle piante; il *fosfato secondario* precipita quando alla soluzione di un sale magnesico si aggiunge fosfato di sodio; se la reazione avviene in presenza di sali ammoniacali non precipita il fosfato magnesico, ma un *fosfato ammoniaco magnesico* in grani cristallini pesanti: questo doppio sale esiste nel guano, si produce nella putrefazione dell'urina e talvolta dà origine ai così detti *calcoli orinarii*. Non si conosce ancora il fosfato primario.

Zinco (Zn = *33; densità dello zinco fuso = 6,87; martellato = 7,2*). — Gli antichi non conoscevano lo zinco propriamente detto, almeno sotto questo nome: ma ciò nondimeno adoperavano alcuni dei suoi composti, fra gli altri la *cadmia* o *calamina*, carbonato e silicato di zinco naturali; il *ponfolice*, ossido di zinco. Fu soltanto dopo la fine del XVIII secolo che si incominciò a prepararlo in Europa.

È un metallo di un color bianco leggermente azzurrognolo, a tessitura cristallina, fragile alla temperatura ordinaria, ma duttile e malleabile fra i 100° e 130°, può essere quindi lavorato al laminatojo ed alla filiera. A 200° circa ritorna fragile; si fonde verso 410° e bolle 1040°. È inalterabile a freddo e nell'aria asciutta; ma al contatto dell'aria umida, si ricopre di uno strato impermeabile d'*idrocarbonato d'ossido di zinco* che preserva da ogni altera-

zione il resto del metallo. Scaldato all'aria, brucia spandendo luce viva e convertendosi in ossido; a contatto dell'acqua si comporta diversamente a seconda che trovasi in masse compatte o allo stato di polvere: nel primo caso non decompone l'acqua che al calor rosso, nel secondo caso la decomposizione avviene alla temperatura ordinaria. Gli acidi allungati lo sciolgono facilmente; gli alcali caustici (potassa, soda, ammoniaca) lo sciolgono alla temperatura dell'ebollizione svolgendo idrogeno.

Gli usi pei quali lo zinco impiegasi sono numerosi; ridotto in foglie sottili serve per la copertura dei tetti, per le grondaje, i bacini, le vasche da bagno. Si è cercato di adoperarlo anche per utensili di cucina, ma si dovette rinunciarvi perchè cogli acidi forma dei sali velenosi. Per conseguenza bisogna assolutamente proscriverlo dalla cucina. Infatti, tutti i liquidi alimentari, acquavite, vino, aceto, acqua di fiori d'arancio, olio d'oliva, brodo, latte, acqua comune, acqua salata, ecc., attaccano, in meno di ventiquattro ore, i vasi e gli utensili di zinco e di ferro galvanizzato, che in quest'ultimo caso racchiudono sali di zinco in proporzioni ragguardevoli; il ferro galvanizzato è attaccato ancor più rapidamente e più profondamente dello zinco puro.

Lo zinco è l'elemento elettro-positivo delle pile più utilizzate nell'industria. In lega col rame e col nichel, forma il *pakfong;* col rame l'*ottone*. Il ferro galvanizzato non è che ferro ricoperto di *zinco* con una semplice immersione in un bagno di questo metallo, operazione oggigiorno impiegata comunemente per preservare il ferro dalla ruggine.

In natura lo zinco non si trova mai allo stato nativo, ma sempre combinato con altre sostanze. I suoi minerali più sparsi sono il solfuro, detto *blenda;* il carbonato, conosciuto sotto il nome di *calamina nobile*, e la *calamina ordinaria* che è una miscela di silicato e di carbonato di zinco. Si trovano in varii giacimenti metalliferi, principalmente con minerali di piombo e di rame; ma nei terreni di sedimento formano degli ammassi ed anche degli strati. Le più celebri miniere sono quelle della Vecchia e della Nuova Montagna, le cui officine d'estrazione forniscono la maggior parte dello zinco consumato annualmente.

L'estrazione dello zinco si opera in un modo abbastanza semplice e per mezzo della distillazione. In tutti i tre grandi centri d'estrazione, i metodi non differiscono che nella forma degli apparecchi. In tutti i casi, si comincia col calcinare la *calamina*, per scacciare l'acqua e l'acido carbonico e per dividerla più facilmente sotto il frantumatojo; o col torrefare la *blenda* in un forno a riverbero, affine di scacciarne il solfo e di ricondurre questo solfuro allo stato di ossido. Il minerale così preparato, lo si mescola con un volume eguale al proprio di carbone fossile asciutto o di coke in piccoli frammenti, e lo si assoggetta alla riduzione.

In tutte le officine del paese di Liegi, il miscuglio è introdotto in grandi tubi *A A*, di terra refrattaria, detti *storte* (fig. 1 a pag. 393), di un metro di lunghezza sopra $0^m,15$ di diametro interno, chiusi da un capo, aperti dall'altro, che si mettono leggermente inclinati ed in numero di 48, nei quattro scompartimenti di un immenso forno a volta. In ogni storta si inserisce un piccolo tubo di ghisa *bb*, che fa l'ufficio di condensatore; si scalda forte-

mente al disopra del rosso: la fiamma penetra dalle aperture laterali *a*; ben presto si sviluppa una grande quantità d'idrogeno carbonato, che viene ad abbruciare all'orifizio dei tubi con una fiamma giallo rossastra, più tardi è l'ossido di carbonio che esce; e allora la fiamma offre un color azzurrognolo. Finalmente, quando si effettua la riduzione dell'ossido di zinco, siccome una certa quantità di metallo in vapore si mescola al gas combustibile, la fiamma acquista uno splendore più vivo, diviene di un bianco verdognolo ed emette dei fumi bianchi d'ossido di zinco.

In questo momento, sui piccoli tubi di ghisa *b*, che costituiscono le estremità delle storte, si adattano delle specie di allunghe di latta zincata *cc*, le quali sono destinate a condensare per quanto è possibile il vapore di zinco. In capo a due ore circa di riscaldamento si tolgono le allunghe, che si scuotono di sopra un recipiente per raccogliere la polvere di zinco e di ossido che vi si trova; questa polvere, detta *cadmia dei fornelli*, entra più tardi nei miscugli di minerale e di carbone, che devono alimentare le storte. Un operajo, dopo aver pulito l'orifizio delle storte con un raschiatojo, ne fa uscire lo zinco ridotto ed in fusione, che un altro operajo riceve in una tasca di ferro, per colarlo immediatamente in una gran pretella posta a poca distanza dal forno. Si ottengono così delle piastre rettangolari di zinco del peso di 30 a 35 chilogrammi.

I forni impiegati in Slesia (fig. 2 a pag. 393) hanno un'altra forma. Le storte sono sostituite da muffole *M* di terra refrattaria, che riposano a piatto sui due lati del forno il cui arco è occupato dal focolare. La loro parte anteriore è chiusa da una piastra d'argilla cotta che porta due aperture: l'una in basso, che serve per estrarre i residui, è turata da un piccolo mattone; l'altra in alto riceve una allunga orizzontale di terra, piegata ad angolo retto, e che è aperta in basso. È da quest'allunga che esce il metallo volatilizzato, che cade a goccia a goccia in un recipiente inferiore.

Il forno inglese è tutto differente (fig. 3 a pag. 393); rassomiglia ai forni da vetro. Il minerale è versato in crogiuoli *I* di dimensioni abbastanza grandi, schierati sopra una panchina all'ingiro del focolare centrale. Nel fondo di ogni crogiuolo è aperto un foro nel quale è innestata l'estremità di un tubo di ferro *hh*, che attraversa la panchina e discende fino alla base del forno. Questo tubo vien chiuso in alto con un turacciolo di legno prima del riempimento dei crogiuoli, i quali vengono poi chiusi da coperchi lutati d'argilla. Quando il forno è infuocato e la riduzione si opera, i vapori dello zinco passano attraverso al turacciolo che il calore ha carbonizzato e ridotto allo stato di spugna. I vapori discendono lungo il tubo, vi si condensano e, per così dire, lo zinco cade a goccia a goccia in un recipiente di lamiera *g*, posto al di sotto, ma siccome una porzione di metallo si solidifica nell'interno del tubo e per tal fatto questo sarebbe ostruito in breve volger di tempo, lo si fa cadere di quando in quando raschiandolo con una bacchetta di ferro arroventata.

Lo zinco così ottenuto è lungi dall'essere puro; in generale esso racchiude delle tracce di ferro, di rame, di piombo, di calcio, d'arsenico, di solfo, di carbone, che si trovano nel minerale. Lo si purifica mediante una distillazione effettuata scaldando al rosso bianco in una storta tubulata lo zinco impuro.

Protossido di zinco ($ZnO = 40,5$). — Questo ossido non si trova in natura che allo stato di combinazione cogli acidi carbonico, solforico, silicico, e coll'allumina; quando è puro è bianco; quando si scalda ad un'alta temperatura, prende un color giallo che conserva. È solubile negli acidi, nella po-

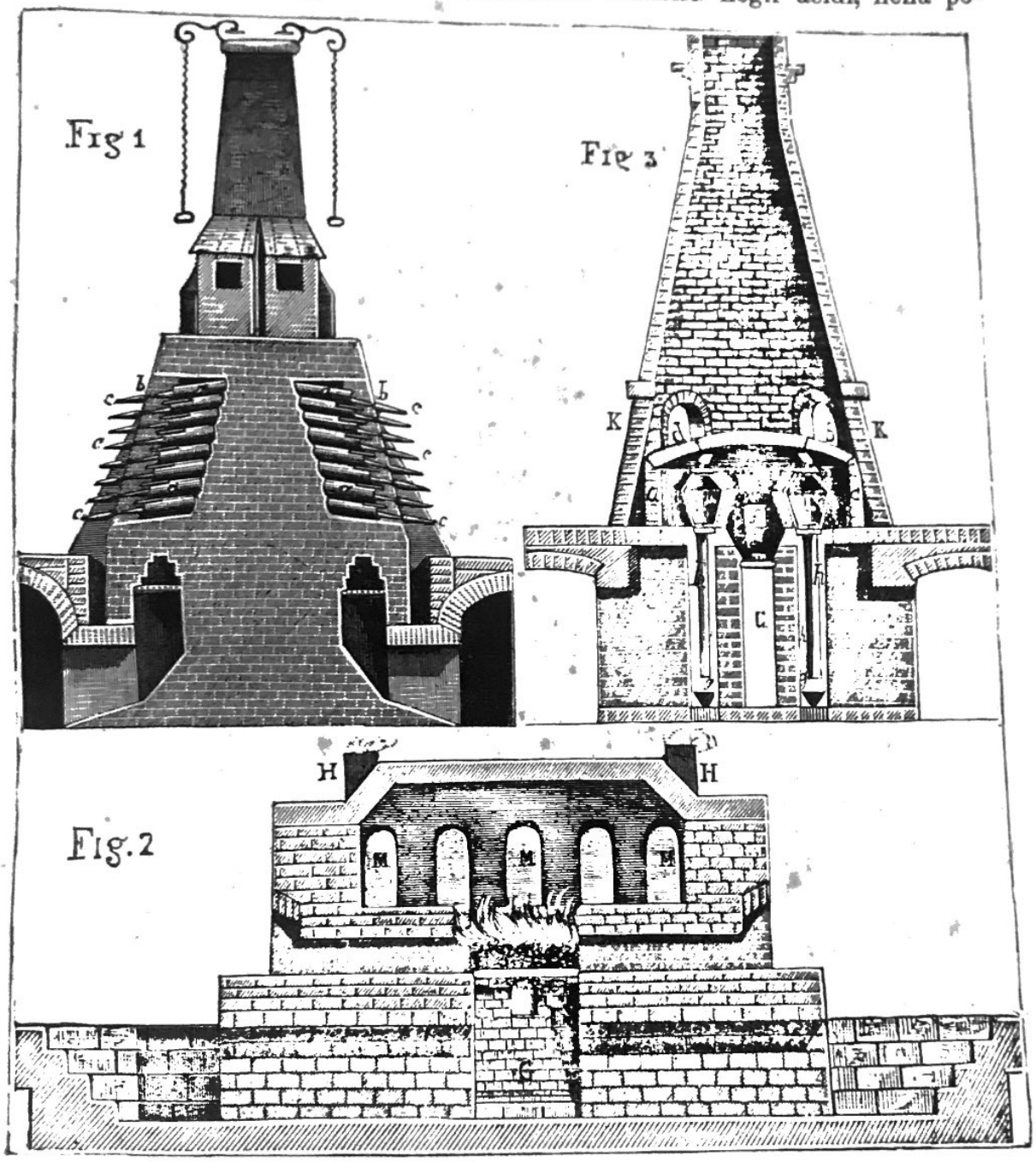


Fig. 162. — Forni impiegati per l'estrazione dello zinco.
1. Forno belga (sezione laterale). — 2. Forno di Slesia (sezione verticale).
3. Forno inglese (sezione verticale).

tassa, nella soda ed anche nell'allumina, che serve così ad assicurarsi della sua purezza. Non vien colorato nè dall'acido solfidrico nè dai solfuri alcalini; questa proprietà, che è dovuta all'essere il suo solfuro privo di colore, lo fa adoperare a preferenza della *biacca*, principalmente per le pitture in-

terne, sotto il nome di *bianco di zinco;* perciò se ne preparano grandissime quantità. Quest'idea di sostituire alla biacca l'ossido di zinco fu proposta nel 1780 da Courtois, preparatore dei corsi di chimica dell'Accademia di Digione; e Guyton di Morveau aveva stabilito questa fabbricazione sugli stessi principii che si impiegano in oggi; più tardi, si tentò di prepararlo anche in Inghilterra; ma l'esperimento fu abbandonato. Solo dopo il 1849, quest'industria fu realmente stabilita mercè le cure e la perseveranza del signor Leclaire imprenditore di pittura a Parigi.

Nei laboratori, per preparare l'ossido di zinco si calcina il *carborato* o l'*azotato d'ossido di zinco*. Le reazioni sono:

$$ZnO,CO^2 = ZnO + CO^2 \text{ e } ZnO,AzO^5 = ZnO + AzO^4 + O;$$

oppure si scalda al rosso in un crogiuolo aperto dello zinco metallico: il vapore dello zinco abbrucia al contatto dell' aria, e l' ossido bianco formato ha l'apparenza di fiocchi di lana, ai quali un tempo si diede il nome di *ponfolice*, lana *filosofica*, e tappezza le pareti del crogiuolo.

Nell'industria lo si prepara sempre coll' ossidazione diretta del metallo. Si scalda in storte di terra (fig. 163) lo zinco che si vaporizza; i suoi vapori, abbruciati da una corrente d'aria, danno dell'*ossido* che si deposita in grandi casse. Le parti che cadono per le prime sono polverulenti e costituiscono il *bianco di zinco;* l' ossido che si deposita più tardi è assai più leggero, fioccoso ed è chiamato *bianco di neve*.

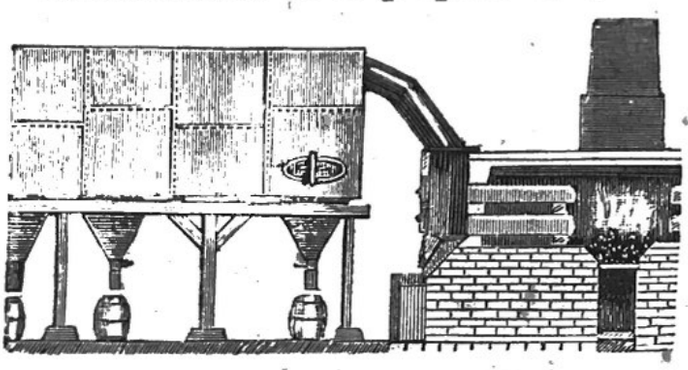


Fig. 163. — Fabbricazione del bianco di zinco.

Cloruro di zinco ($ZnCl^2$). — Si ottiene in diversi modi; per esempio scaldando in una corrente di cloro, oppure evaporando la soluzione dello zinco o dell'ossido di zinco nell'acido cloridrico, oppure in fine distillando il solfato di zinco col cloruro di calcio. È una massa bianca deliquescente, che fonde col calore e si sublima senza decomporsi: evaporando all'aria la soluzione acquosa del cloruro di zinco avviene una decomposizione parziale in acido cloridrico ed ossido di zinco: mescolando la soluzione concentrata del cloruro di zinco coll'ossido di zinco si ottiene una massa plastica che in breve tempo indurisce: lo stesso accade di una miscela di cloruro e di ossido di magnesio: questo fenomeno è dovuto alla formazione di un cloruro basico.

Mescolato con sale ammoniaco, il cloruro di zinco forma un doppio sale cristallizzabile che serve per saldare i metalli e viene chiamato *sale dei saldatori*. Il cloruro di zinco serve inoltre in medicina come caustico, si impiega per la conservazione dei legnami, ecc., ecc.

Solfato di zinco ($ZnO,SO^3 + 7HO = 80,5$). — Questo sale è conosciuto anche sotto il nome di *vetriolo bianco, copparosa bianca;* è solubilissimo nell'acqua; alla temperatura ordinaria, dà dei cristalli prismatici che fondono facilmente nella loro acqua di cristallizzazione, e in commercio lo si fonde così

per colarlo negli stampi sotto forma di piastre quadrate di un decimetro circa di spessore.

Il *solfato di zinco* suole impiegarsi nelle fabbriche delle tele indiane e come disinfettante per le fogne; la sua soluzione è impiegata in questo caso a 20° dell'areometro. Lo si utilizza parimente in medicina servendosene come astringente ed in injezioni contro la leucorrea. Il solfato di zinco si prepara sciogliendo dei trucioli di zinco nell'acido solforico diluito; esso costituisce il residuo della preparazione dell'idrogeno; se ne produce parimente nelle pile comuni. Nell'industria lo si ottiene colla torrefazione del *solfuro di zinco* a bassa temperatura.

Carbonato di zinco ($ZnCO^3$). — Trovasi in natura, come già si è detto, e lo si ottiene trattando con carbonato sodico la soluzione di un sale di zinco; il precipitato che in tal caso si forma, non risponde per altro alla formula, ma è un carbonato basico di composizione variabile.

Solfuro di zinco (ZnS). — Forma la *blenda*, la quale per altro è sempre commista ad ossido di ferro o ad altre materie eterogenee che le impartono una colorazione bruna; il solfuro di zinco, quando è puro, è bianco; come tale può ottenersi trattando la soluzione di un sale di zinco con solfuro ammoniaco: si presenta allora come un precipitato gelatinoso bianco, insolubile nell'acqua, ma facilmente solubile negli acidi allungati, eccettuato l'acido acetico; quindi l'acido solfidrico può precipitare il solfuro di zinco dalla soluzione dell'acetato di zinco.

Gallio. — Abbiamo già parlato nella *Fisica* della scoperta del *gallio* avvenuta mercè il soccorso dell'analisi spettrale ed abbiamo detto come il suo spettro è caratterizzato da due belle righe viola.

Il *gallio* adunque fu scoperto nel 1875 da Lecoq de Boisbaudran in una blenda di Pierrefitte. Il Mendelejeff fino dal 1870, quando poneva le basi della classificazione periodica degli elementi, aveva preveduto l'esistenza di un metallo fra l'alluminio e l'indio, e lo aveva denominato *ecaalluminio*. La scoperta del gallio confermò questa predizione, per la coincidenza delle sue proprietà con quelle dell'elemento preveduto, sicchè il nuovo corpo andò ad occupare il posto assegnato all'ipotetico ecaalluminio.

Finora non fu ottenuto che in piccola quantità e il suo studio è ancora incompleto. È un metallo azzurrognolo, che si fonde a $+30°,15$ e la cui densità a 24° è 5,95: abbandonato all'aria si ossida solo superficialmente; non è alterato dall'acqua. Lo si ottiene decomponendo colla pila una soluzione *d'ossido di gallio* nella potassa.

CAPITOLO V.

Ferro, Nichel, Cobalto, Manganese, Cromo, Cadmio, Vanadio, Uranio, Indio.

Ferro (Fe = *28; densità del ferro fuso = 7,8*). — A quanto abbiamo detto più sopra (*Metalli*, pag. 271), aggiungeremo alcune linee del signor Hœffer, relative al *ferro:*

« L'*arma di ferro* di cui si parla nel *Pentateuco* e nel *libro di Giobbe* poteva essere solo una semplice mazza. In quanto al passaggio del *Levitico* dove si tratta della divisione della vittima offerta alla divinità, i sacerdoti avevano l'uso di adoperare a quest'uopo dei coltelli di selce; ma un fatto certo, si è che ai tempi di Omero, circa mille anni prima dell'èra nostra, gli arnesi del fabbro ferrajo, l'incudine, il martello e le tenaglie erano di bronzo. Con simili attrezzi, sarebbe stato impossibile di lavorare il ferro. Sembra tuttavia che il cantore di Achille abbia conosciuto la tempra del ferro; perchè, a proposito del ciclope Polifemo, al quale Ulisse levò l'occhio con un piuolo acuminato, egli dice: *E si fece udire un fischio simile a quello che produce una scure arroventata sul fuoco ed immersa nell'acqua fredda; perchè è ciò che dà al ferro la forza e la durezza.*

« Si sa che i Greci attribuiscono ai Ciclopi, ajutanti di Vulcano, la scoperta del ferro e che i *Calibi*, popoli del Ponto — da cui viene senza dubbio la parola latina chalybs, acciajo — avean fama di abilissimi a lavorarlo. Più di mille anni adunque prima dell'èra cristiana, si adoperava il ferro in concorrenza col bronzo od il rame; il primo essendo senza dubbio ancor raro, mentre il secondo era molto comune. Checchè ne sia, al principio dell'impero romano, l'uso del ferro era già molto diffuso. Si sapeva che gli acciaj non sono tutti della medesima qualità, e che differiscono fra di loro secondo la tempra ed il minerale da cui provengono.

« Il ferro ha il difetto di arrugginirsi, di ossidarsi. Gli antichi non l'ignoravano, e cercavano come noi di rimediarvi. Il mezzo di cui si servivano il più sovente era una specie di vernice, chiamata *antipatia;* la quale era un miscuglio di pece liquida, di gesso e di biacca. La ruggine e l'acqua ferrata che si preparava spegnendo nell'acqua i chiodi arroventati sul fuoco, erano impiegate molto prima di Galieno, nella cura dei colori pallidi, dell'anemia, della dissenteria. »

Il ferro si unisce con tutti i metalloidi, l'azoto eccettuato. Alla temperatura ordinaria, è inalterabile nell'aria asciutta; si trasforma lentamente nell'aria umida in ruggine (idrato di sesquiossido di ferro e ammoniaca), sotto l'in-

fluenza del vapore acqueo, dell'acido carbonico, dell'ossigeno e dell'azoto sciolti nell'acqua. Si previene la sua ossidazione ricoprendolo di uno strato di zinco *(ferro galvanizzato)*, o di uno strato di stagno *(latta)*, o di parecchi strati di vernice colorata. Scaldato al rosso, il ferro abbrucia trasformandosi in *ossido magnetico;* è quest'ossido che, sotto l'urto del martello, si distacca dal ferro incandescente. È sempre esso che si forma quando il ferro, in polvere impalpabile, s'infiamma spontaneamente al contatto dell'aria *(ferro piroforico)*, o quando delle piccole particelle metalliche, violentemente strappate da una lama di ferro dall'urto di una selce, bruciano nell' aria producendo scintille.

Il ferro è il metallo più sparso sulla superficie della terra; esso fa parte, sia come principio essenziale, sia come accessorio, di quasi tutte le rocce; se ne trova pure una certa quantità negli organi dei vegetali e degli animali. Un distintissimo naturalista, il signor L. Périer, stabilì recentemente che i vini di Bordeaux sono estremamente ricchi di ferro, racchiudendo in media 18 centigrammi di tartrato ferroso al litro, il che rappresenta 63 milligrammi di ferro. Pochissime sono quindi le acque minerali che possono essere messe in confronto con questi vini. Di più, il vino possiede sopra le acque ferruginose il vantaggio di conservare lungamente intatto il suo elemento mineralizzatore.

È noto universalmente che, fra gli elementi costituenti il nostro organismo, il *ferro* compie un ufficio importante e tale che, se si avesse a sopprimerlo anche momentaneamente dal regime alimentare di un animale, l'organismo deperirebbe e l'animale morrebbe infallibilmente.

Secondo Boussingault 100 grammi di sangue, nell'uomo, contengono 54 milligrammi di ferro. Fra i nostri alimenti, la carne di bue dà, per 100 grammi di materia, 5 milligrammi di ferro; il vitello 3; il merlango 8; le uova di gallina 6; il pan bianco 5; i fagiuoli 7; il vino rosso di Beaujolais 10; il vino bianco 8; l'acqua della Senna 0,4.

Tuttavia, sebbene si contino più di ventidue specie minerali di cui esso è la base, non si incontra mai il ferro allo stato nativo e puro; non esiste sotto questa forma che nelle *pietre meteoriche* dove è in lega col nichel, col cobalto e col cromo.

I minerali di ferro impiegati per l'estrazione del metallo sono solamente:

1.° L'*ossido di ferro magnetico* (Fe^3O^4), chiamato anche *ferro ossidulato*, che costituisce la pietra di calamita, e di cui si trovano intiere montagne in Svezia ed in Norvegia; è generalmente il minerale più ricco; contiene 71,8 per 100 di ferro.

2.° Il *sesquiossido di ferro idrato* (Fe^2O^3HO), conosciuto sotto i nomi di *limonite, ferro oolitico, miniera di ferro in grani, ematite bruna, ferro idrato* o *idrossidato*. Esso alimenta la maggior parte delle numerose officine siderurgiche della Francia, nella Normandia, il Berry, la Borgogna, la Lorena e la Franca Contea. Quando è in palle vuote nel centro e contenenti un nocciuolo mobile, prende il nome di *pietre d'acite* e *etite;* e gli antichi gli attribuivano la virtù di tener lontani i ladri e di favorire i parti. Questo minerale si presenta sotto forma di masse gialle e brune, ed è discretamente impuro.

3.° Il *sesquiossido anidro* (Fe^2O^3), *ossido ferrico*, è talvolta cristallizzato

in romboedri brillantissimi, come il minerale che si trova nell'isola d'Elba e nei Vosgi, ed allora lo si chiama *ferro oligisto.* Il più sovente è in masse compatte e terrose, ed allora prende il nome di *ocra rossa;* e se ha una struttura fibrosa si chiama *ematite rossa.* Quest'ultima, nelle arti, ove serve a ripulire i metalli, viene denominata *pietra sanguigna.*

4.° Il *carbonato di ferro* (FeO,CO^2) *ferro spatico sideroso* che si incontra in masse compatte, di color grigio nerastro, nei bacini di carbon fossile, a Saint-Étienne, nei Pirenei, sopratutto in Inghilterra, e che offre l'immenso vantaggio di essere scavato presso al combustibile necessario alla sua trasformazione.

La metallurgia del ferro riposa sulla riduzione dell'*ossido di ferro* per mezzo del carbone. Questa riduzione si fa facilmente al rosso; ma la necessità di agglomerare il ferro, che non si fonde se non ad una temperatura assai elevata, 1500°, e di separarlo dalla ganga nella quale è sparso, obbliga ad elevare la temperatura affinchè la ganga silicea dia un composto fusibile, combinandosi con un ossido.

Fig. 164. — Forno catalano.

Per raggiungere questo scopo, si impiegano due metodi differenti:

1.° *Metodo catalano.* Questo metodo, di cui si fa risalire l'uso all'impero romano, è molto spiccio, ma non è impiegato che pel trattamento di minerali assai fusibili e molto ricchi, e d'altra parte unicamente nei paesi dove le legna sono abbondanti (perchè è col loro carbone che si lavora) ed i trasporti difficili, come in Corsica, nei Pirenei, in Sardegna, in Prussia, in Norvegia. Il forno catalano è un crogiuolo quadrato *E* (fig. 164), profondo da $0^m,70$ a $0^m,80$, chiuso in un sodo di grossa muratura di pietre a secco riunite con dell'argilla. Il boccolare *D* di un mantice è inclinato da 36° a 40° sopra uno degli orli del crogiuolo. In questo si fanno due mucchi distinti: l'uno di minerale, l'altro di carbone, quest'ultimo doppio del primo, e vi si dà fuoco.

Il crogiuolo è riempito delle due materie, che strapiombano anche di alcuni centimetri. Si alza progressivamente la temperatura, mediante il mantice che si fa andare sempre più in fretta. A misura che la combustione cammina, i due mucchi si abbassano; si aggiunge nuovo carbone, e per di sopra altre piccole quantità di minerale in polvere inaffiato d'acqua. Il carbone abbruciando sotto il vento del boccolare, produce dapprima l'*acido carbonico,* ma ben presto questo passa allo stato di *ossido di carbonio.* È questo ossido di carbonio che inalzandosi attraverso alla massa del minerale, gli toglie il suo ossigeno, per formare di nuovo dell'acido carbonico, e lasciar così libero il *ferro* (*Metalloidi*, pag. 124). Ma una parte di quest'ultimo resta allo stato di protossido, che si unisce ai differenti principii della ganga e dà luogo a silicati multipli, i quali, molto fusibili, colano nel crogiuolo dal quale si fanno escire di quando in quando.

È solo in capo a due ore di riscaldamento che il ferro metallico comincia

a mostrarsi; dopo la quinta ora l'operajo riunisce i grumi per farne una massa di ferro spugnoso che vien portata sotto il maglio e poi foggiata in sbarre. Di più, il ferro ottenuto contiene dei piccoli grani d'acciajo, il che impedisce di laminarlo per bene.

2.° *Metodo degli alti forni.* Si chiamano con questo nome dei forni di dimensioni considerevoli (fig. 165 a pag. 401), rappresentanti due tronchi di cono riuniti per le loro basi. Il cono superiore *BC*, chiamato *tino*, è di mattoni refrattarii; il cono inferiore *DE*, detto *scansia (étalage)*, è formato con pietre silicee infusibili. Lo spazio cilindrico *CD*, che separa questi due tronchi di cono, porta il nome di *ventre*. Al disotto delle scansie si trova una specie di cilindro *EF*, in pietre refrattarie, chiamato l'*opera;* infine, proprio abbasso, avvi un bacino *C*, chiamato *crogiuolo*, che serve a ricevere il metallo fuso. Sopra tre dei lati del crogiuolo, ed un po' al di sopra, tre aperture ricevono i boccolari *T* di una poderosa macchina soffiante. La parte alta del forno *B* è distinta col nome di *bocca superiore*, ed è sormontata da un camino *A*, nel quale sono praticate delle porte per permettere il caricamento. È dalla bocca superiore che si projetta alternativamente il minerale ed il carbone nell'interno del forno; ma è da notarsi che a quegli elementi si associa sempre un terzo corpo, detto *fondente*, che ha per oggetto di formare, colla ganga terrosa che accompagna l'ossido di ferro, dei silicati fusibili, affinchè le particelle metalliche, ridotte dal carbone, possano finalmente riunirsi. Questo fondente è argilla o carbonato di calce.

Quando l'alto forno ha ricevuto la carica completa, vi si dà il fuoco, e si fa agire la macchina soffiante che determina bentosto una temperatura elevatissima; l'acido carbonico prodotto e l'ossido di carbonio agiscono allora come nel metodo catalano, e ne risulta del ferro metallico assai diviso, interposto nella ganga terrosa. Quando il miscuglio di ferro ridotto, di ganga, di fondente e di carbone, è a poco a poco disteso nelle *scansie*, ove la temperatura è sì elevata, la *calce fondente*, che ha perduto il suo acido carbonico nelle regioni superiori e che allora si è trasformata in calce viva, attacca l'argilla e le parti siliciose della ganga; essa forma con esse e colle ceneri del combustibile bruciato, dei silicati multipli a base d'allumina, di calce, di protossido di ferro e di manganese.

I nuovi composti diventano fluidi mano mano che arrivano nell'*opera*, e cadono nel crogiuolo allo stato liquido: è allora ciò che gli operai chiamano *scoria*. In questo frattempo il ferro metallico si unisce ad una certa quantità di carbone, passa allo stato di ghisa, ed a sua volta va a cadere nel crogiuolo. I due liquidi si sovrapongono secondo le loro densità rispettive; la ghisa in basso, la scoria di sopra. Appena che la superficie del bagno di scoria oltrepassa il livello della parete del crogiuolo, che chiamasi *dama M*, il liquido vetroso sgorga al di fuori sopra un piano inclinato *MN*, e, nel raffreddarsi, forma delle piastre vetrose e colorate che si estraggono con uncini. Il volume della scoria è da cinque a sei volte più notevole di quello della ghisa. Si dispongono le cose in modo che questa sia sempre coperta di scoria; altrimenti l'aria lanciata dal boccolare potrebbe ossidarla. È solo in capo a dodici o ventiquattro ore che il crogiuolo è pieno di ghisa e che si può procedere alla *colatura*. A tal uopo si toglie un turacciolo d'argilla che sino al-

lora ostruiva il foro di scolo, situato in basso e sopra uno dei lati della dama; un rigagnolo di metallo rovente si slancia e si spande nei solchi triangolari tracciati nella sabbia che copre il pavimento della fonderia. Ottengonsi per tal modo dei cilindri metallici a sezione semicircolare ai quali in pratica soglionsi dare diversi nomi, secondo la loro lunghezza.

Ghise. — Le *ghise* sono carburi di ferro formati di circa 95 per 100 di ferro, di 2 a 5 di carbone e di alcune altre materie, quali silicio, fosforo, azoto, solfo e manganese. Le loro proprietà variano colla loro composizione; ma le diverse varietà possono essere ricondotte a due tipi. La *ghisa grigia*, il cui colore varia dal grigio nero al grigio chiaro, e la cui densità è di 6,79 a 7,05; essa fonde verso 1200°; diventa assai fluida, il che la rende adatta al getto, si lascia limare, tornire e forare facilmente; la *ghisa bianca*, che ha un colore argentino, una frattura brillante e la cui densità varia fra 7,44 e 7,84; fonde verso 1050° e 1100°, ma resta pastosa e serve specialmente per la fabbricazione del ferro e dell'acciajo; è dura, lamellosa, fragile e si lascia limare difficilmente. La conversione della ghisa bianca in ferro, la sua *raffinatura*, consistono nel determinare l'ossidazione, al contatto dell'aria, ad una temperatura elevata, della maggior parte del carbone e delle materie estranee che essa contiene; quest'operazione si fa sia col carbone di legna, nei *forni contesi*, sia col carbon fossile in forni detti a *puddler*.

Acciajo. — L'*acciajo* differisce dal *ferro* solo perchè contiene una piccola quantità di carbone; i migliori non ne contengono che 7 od 8 millesimi. Racchiudono altresì del manganese, del fosforo, del silicio e del magnesio, ma in piccola quantità. Aggiungendo all'*acciajo* una piccolissima proporzione di rodio e d'argento, esso diventa di gran lunga migliore.

L'arte di preparare l'acciajo, che la Bibbia attribuisce a Tubalcain, e nella quale erano famosi, come dicemmo, i Calibi, fu insegnata agli Europei dagli Orientali. Le armi bianche furono, verso il X secolo dell'èra nostra, fabbricate coll'acciajo. I piccoli strumenti, come coltelli e forbici, non furono conosciuti che più tardi; in Inghilterra non si vendettero aghi che sotto la regina Maria, nel secolo XVI.

Quando, dopo aver fatto scaldare l'acciajo al rosso, lo si raffredda repentinamente immergendolo nell'acqua fredda, esso diviene di una durezza che lo rende capace di rigare il vetro e di resistere alle migliori lime. Si è creduto per lungo tempo che le armi orientali, tanto celebri nel medio evo, fossero temprate raffreddandole nell'aria. Un cavaliere afferrava la lama arroventata, poi si slanciava in una corsa vertiginosa facendo roteare l'arma al di sopra della sua testa (figura 167 a pagina 405). Questa non è che una favola.

L'acciajo temprato perde la tempra se lo si lascia raffreddare lentamente dopo averlo fatto arroventare. Per distinguere facilmente l'*acciajo* dal *ferro*, basta deporre sull'oggetto una goccia d'acido solforico o d'acido nitrico: l'acido farà diventar rosso il metallo e metterà a nudo il carbone, quando esso ne conterrà. L'acciajo presenterà dunque una macchia nera che non si produrrà sul ferro.

Quando si ricuociono gli oggetti d'*acciajo temprato*, si deve proporzionare la sua durezza ai differenti usi ai quali lo si destina: perciò, si prende re-

gola sui colori che esso prende. Questi colori provengono dalla formazione di una sottile pellicola di ossido, che riflette i colori dell'iride. In conseguenza di tale ossidazione, l'acciajo assume dapprima un color giallo paglia, passa poi al giallo dorato sparso di righe purpuree, poi al porpora, al viola e final-

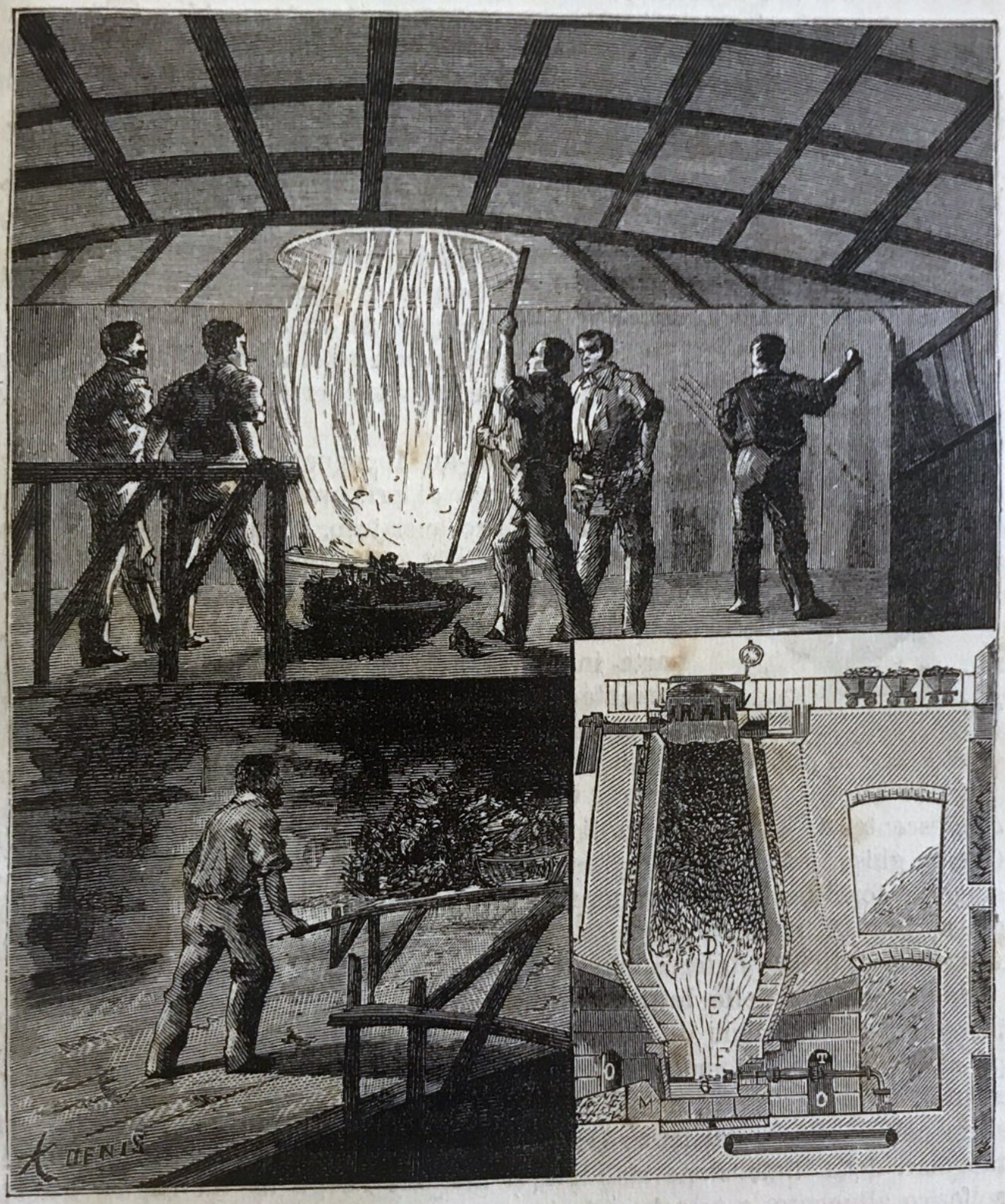


Fig. 165. — Un alto forno.

mente all'azzurro; al calore rosso, cessa ogni colorazione, e si forma alla superficie un denso strato di ossido nero. Questi colori guidano l'operajo e lo avvertono in che momento l'acciajo deve essere tolto dal fuoco, per raffreddarlo nell'acqua o nel grasso. La prima tinta gialla conviene agli strumenti destinati a lavorare il ferro; il giallo dorato e principio di porpora, agli uten-

sili pel lavoro dei metalli meno duri; il porpora, ai coltelli ed agli arnesi pei lavori a mano, il viola e l'azzurro per le molle d'orologio.

Si distinguono quattro specie d'acciajo: 1.° l'*acciajo naturale*, che si ottiene direttamente colla raffinatura della ghisa; con esso si fanno le armi bianche, le seghe, gli aratri, le molle da carrozza, la coltelleria grossa; 2.° l'*acciajo di cementazione* che si prepara scaldando del ferro in sbarre in un bagno di carbone, di sego e di sale marino; è adatto alla fabbricazione delle lime, delle cesoje per tagliare i metalli, delle incudini, ecc.; 3.° l'*acciajo fuso*, che si ottiene fondendo le specie precedenti; si impiega per la coltelleria fina; per gli strumenti che devono avere una durezza grandissima, i laminatoi, i punzoni o stampi nei quali si coniano le monete, le molle da orologi; 4.° l'*acciajo damascato* o *damaschinato* dal nome di Damasco, la città ove gli Orientali preparano, da tempo immemorabile, quelle armi tanto celebri nel medio evo. Quest'acciajo è marezzato, listato. Non si sa precisamente quale sia la causa della marezzatura dell'acciajo damascato; si crede che essa sia dovuta alla diversità delle vene del *carburo di ferro*, vene che sono messe allo scoperto mediante un acido debole.

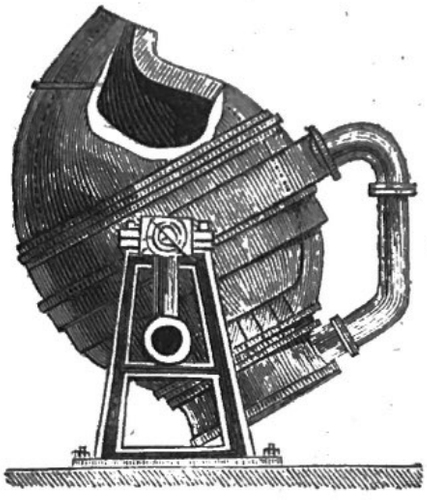


Fig. 166.
Trasformatore Bessemer.

Recentemente un ingegnere inglese, Bessemer, imaginò un modo di preparazione rapido ed economico, di un ferro acciajoso. Il suo processo consiste nell'introdurre della ghisa siliciosa, mantenuta in fusione, in un gran recipiente mobile intorno ad un asse orizzontale (fig. 166); vi si injètta poi dalla parte inferiore, dopo averlo raddrizzato, una forte corrente d'aria, che brucia parzialmente gli elementi eterogenei, come carbone, silicio, ecc. Quando la combustione è abbastanza avanzata, vale a dire in capo a venti minuti circa, si mescola alla massa incandescente, della ghisa ricca di manganese *(spiegeleisen, ferro manganesato)*. Questa ghisa, col suo manganese, libera la prima del rimanente del suo silicio, e fornisce il carbone necessario; cinque minuti dopo l'addizione della ghisa ricca di manganese, si cola il tutto. Si fabbricano così in una sola volta fino a 10 000 chilogrammi d'acciajo. (Troost.)

Fabbricazione della latta. — Abbiamo detto che la latta si ottiene immergendo in un bagno di stagno il ferro previamente pulito e scaldato un po' al disopra della temperatura di fusione dello stagno; in queste condizioni il ferro si ricopre di uno strato di stagno. La principale difficoltà risiede nella pulitura del ferro. Dopo aver tagliato della lamiera in pezzi rettangolari della dimensione stabilita, si mettono i fogli in un bagno d'acido solforico allungato, o talvolta d'acido cloridrico. A Pittsburg, la soluzione acida si adopera calda, e l'operazione dura venti minuti. I fogli, furono previamente ripiegati in forma di U, in modo da poter essere collocati in piedi nel bagno. Dopo quest'operazione viene la ricottura. I fogli vengono portati al rosso in un forno dove rimangono sei ore circa, poi si lasciano raffreddare. Allora si raddrizzano, si laminano a freddo fra cilindri d'acciajo levigato che li comprimono fortemente, in modo da impartir loro pieghevolezza

ed elasticità. Dopo una seconda ricottura, che dura sette od otto ore, ma che deve farsi ad una temperatura assai più bassa della prima, si procede ad una seconda pulitura, durante dieci minuti, in una soluzione d'acido solforico allungato o d'acido cloridrico, ed in certi casi si strofina con della sabbia. Infine, dopo una lavatura nell'acqua, si immergono i fogli in sego fuso od in olio di palma. È solo dopo questa serie d'operazioni preparatorie che comincia la stagnatura. I fogli di lamiera scaldati sono immersi, durante venti minuti, in un primo bacino rettangolare di ghisa contenente 225 chilogrammi di stagno fuso. Uno strato di 10 centimetri di sego puro galleggia sul metallo in fusione per preservarlo dall'ossidazione. L'operazione si completa mediante ulteriori immersioni prolungate in altri bacini più piccoli. Finalmente si rimettono i fogli nel sego, si fanno passare ancora nel laminatojo, e non resta più che da pulirli strofinandoli con della crusca ed un pezzo di cuojo.

Composti del ferro. — Si conoscono tre combinazioni del ferro coll'ossigeno; 1.° un *protossido* che è una base energica; 2.° un sesquiossido, base debolissima analoga all'allumina; 3.° un acido. Si conosce anche un quarto composto di ferro e ossigeno, cioè l'*ossido magnetico*, ma esso si comporta come una combinazione di protossido e di sesquiossido.

Protossido di ferro. — Non si è ancora ottenuto allo stato di purezza. Quando si lascia raffreddare lentamente al contatto dell'aria una grossa sbarra di ferro arroventata, la sua superficie si ossida. Si forma una pellicola nera di lucentezza metalloidea, che si stacca sotto l'urto del martello e che si chiama *battitura di ferro*. Esaminando colla lente una scheggia alquanto grossa si riconosce che è formata di molti strati sovraposti. Versando una soluzione di potassa caustica in un sale di ferro si ottiene un precipitato bianco di *idrato di protossido*, che al contatto dell'aria passa prontamente al verde, assorbendo l'ossigeno.

Il protossido di ferro colora i fondenti in verde cupo. Il vetro da bottiglia deve il proprio colore a quest'ossido.

Sesquiossido di ferro. — È assai diffuso in natura e lo si trova anidro ed idrato. Lo si prepara artificialmente calcinando del solfato di protossido di ferro; si sviluppano acido solforoso ad acido solforico, ed il perossido di ferro rimane sotto forma di polvere rossa.

$$2(FeO,SO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Il perossido di ferro così preparato porta il nome di *colcotar*. Lo si adopera nella pittura ad olio; con questo colore si dipingono in rosso i mattoni del pavimento delle stanze. Se ne fa uso anche per ripulire l'argenteria e per dare l'ultima pulitura agli specchi. Lo si ottenne sotto forma di piccole laminette cistalline brillanti e quasi nere, calcinando in un crogiuolo 1 parte di solfato di ferro e 3 parti di sal marino. Si ripiglia la materia calcinata coll'acqua bollente, la quale lascia isolato il perossido. Il perossido di ferro colora i fondentti in giallo rossastro, ma bisogna perciò che entri nella composizione del vetro in proporzioni notevoli.

Acido ferrico. — La terza combinazione del ferro coll' ossigeno possiede proprietà acide. Si getta in un crogiuolo di ferro, riscaldato al rosso, una mescolanza di limatura di ferro e di azotato di potassa; si tratta la massa coll'acqua e si ottiene una soluzione di potassa di un bel color rosso.

Il ferrato di potassa è pochissimo solubile e la sua soluzione non può essere filtrata attraverso la carta, poichè si decompone prontamente al contatto delle materie organiche ed abbandona dell' idrato di sesquiossido di ferro.

Il ferro si combina col solfo per formare il *protosolfuro di ferro* ed il *bisolfuro di ferro;* col cloro dà il *protocloruro* ed il *sesquicloruro;* col *cianogene* forma molte combinazioni rimarchevoli specialmente pei loro composti multipli, fra i quali devesi ricordare il *cianuro doppio di ferro e di potassio*, detto anche *cianoferruro* o *ferrocianuro di potassio* e *prussiato di potassa*, molto adoperato nelle arti e nell'industria, ecc. (1).

Nichel (Ni = *29,5; densità 8,27*). — Il *nichel* fu scoperto da Cronstedt nel 1751; è un metallo di color bianco grigiastro, molto malleabile; si può facilmente ridurlo in lamine od in fili; è magnetico, ma perde questa proprietà al disopra di 400°. Si conserva all'aria senza alterarsi. Si combina facilmente col carbone; questa combinazione si chiama *ghisa*, e come la ghisa di ferro è più fusibile del metallo che le diede origine. Il nichel non si trova in natura se non allo stato di combinazione col solfo, coll' arsenico, ecc. L' arseniuro, detto kupfernickel, è il minerale dal quale sopratutto lo si estrae.

La Nuova Caledonia comincia a mandarci dei minerali di nichel, che forniscono un metallo eccellente. Fu scoperto in questo possedimento francese, nel 1863, da Giulio Garnier. Non è un *arseniosolfuro di nichel* come il minerale che si scava oggidì in Europa; è un *idrosilicato di magnesia e di nichel.* Da questa differenza di composizione risulta che il nichel della Nuova Caledonia è sprovvisto di solfo, d' arsenico e d' antimonio, e quindi assai più facile da lavorarsi.

Le applicazioni industriali del nichel sono divenute numerose dopo che i lavori del dottor Fleitmann permisero di ottenere questo metallo allo stato malleabile e saldabile. Anteriormente non si lavoravano che leghe di nichel e di rame o d' altri metalli, perchè il nichel puro non poteva essere nè laminato, nè martellato. Ciò dipendeva dai gas che vengono assorbiti dal metallo durante la fusione. Il metodo Fleitmann, per ottenere il nichel malleabile, consiste nell'aggiungere una piccolissima quantità di magnesio, 1/20 per 100, che si introduce nel crogiuolo. Il magnesio elimina i gas, ed il nichel diventa malleabile e saldabile. Il nichel puro ha sulle leghe il vantaggio di conservare il suo splendore all'umidità, e di non essere attaccato dagli acidi organici. Il nichel si salda perfettamente col ferro, il che permette di sostituire una placca d'un certo spessore al sottile strato ottenuto coi metodi galvanoplastici dei quali abbiamo già trattato nella *Fisica.*

---

(1) I composti più importanti del ferro appartengono a due tipi, il primo che contiene un equivalente di ferro, il secondo due. Quelli del primo tipo diconsi *composti ferrosi* (cloruro, joduro, ossido, solfato, carbonato ferroso; solfuro di ferro, ecc.); quelli del secondo diconsi *ferrici* (ossido od idrossido ferrico, ossido ferroso ferrico, cloruro, solfato, fosfato ferrico, ecc.)

Le proprietà del nichel sono press'a poco le medesime di quelle del ferro. Il suo allungamento durante le operazioni di fucinatura e di laminatura è il medesimo di quello dell'*acciajo Bessemer* mediocremente duro. Si possono saldare insieme una verga d'acciajo e due verghe di nichel, una sopra cia-

Fig. 167. — UN CAVALIERE BRANDIVA LA LAMA ARROVENTATA, POI SI LANCIAVA IN UNA CORSA VERTIGINOSA.

scuna facciata, e, passando il tutto al laminatojo ottenere dei fogli o lastre di qualunque spessore, composti d'una foglia d'acciajo e di due foglie di nichel. Si può parimenti ottenere, coi soliti processi di stiramento, del filo di ferro rivestito di nichel. Il nichel si salda e si fonde alla medesima tem-

peratura dell'acciajo, di modo che l'acciajo unito al nichel può saldarsi perfettamente.

Il Garnier fece conoscere, dal canto suo, un nuovo metodo per rendere malleabile il nichel. Egli impiega, come materia destinata a depurare il nichel, il fosforo, fondandosi sopra questo fatto, che il nichel trattiene generalmente l'ossigeno, e che il fosforo è l'agente più atto ad operare la sua disossidazione. Lo stesso Garnier, che oggi dà la preferenza al fosforo, aveva dapprima adoperato pel medesimo scopo il manganese, se non che fa mestieri usare attenzione per non oltrepassare una certa dose del corpo riduttore. Impiegando 3 soli millesimi in fosforo, il nichel diventa dolce e malleabile; al di sopra di questa dose la sua densità si accrescerebbe a discapito della sua malleabilità.

Uno dei mezzi impiegati dal Garnier per incorporare il fosforo col nichel consiste nell'aggiungere ai bagni di nichel, in proporzione conveniente, un *fosfuro di nichel*, che contiene circa 6 per 100 di fosforo, e che venne ottenuto fondendo un miscuglio di fosfato di calce, di silice, di carbone e di nichel. Questo *fosfuro di nichel* è bianco, duro e fragile.

Il Garnier ha facilmente laminato, a caldo ed a freddo, del nichel a 0,0025 di fosforo, ed ottenuto senza difficoltà dei fogli di 0,00005 di spessore, vale a dire tanto sottili quanto è possibile di farlo senza laminare col metodo del battiloro, e tutto indica che si può arrivare molto più basso. Formando questo *nichel al fosforo* una lega col rame, col zinco e col ferro, dà risultati molto superiori a quelli che si ottengono collo stesso nichel non fosforato. Le verghe sono più dense, il che si spiega osservando che il fosforo, ossidandosi nella massa del nichel, non dà prodotti gasosi, ma bensì prodotti solidi. Grazie al fosforo, si può dunque formare una lega di nichel e ferro in tutte le proporzioni, ed ottenere sempre dei prodotti dolci e malleabili.

Composti del nichel. — I composti del nichel, generalmente costituiti da un equivalente di metallo, sono: l'*idrato di nichel* che si ottiene facilmente allo stato di precipitato di color verde chiaro, trattando la soluzione di un sale di nichel con un alcali; si scioglie nell'ammoniaca dando un liquido azzurro; il *cloruro*, il *cianuro*, il *solfuro* ed il *solfato di nichel*. Il più importante è il solfato di nichel e di ammoniaca oggidì estesamente impiegato per la nichelatura; lo si prepara ordinariamente per mezzo di un arseniuro di nichel, denominato *speiss*, che si deposita sul fondo dei crogiuoli in cui si fabbrica lo smalto.

Cobalto (Co = *29,5*; *densità* = *8,6*). — Il *cobalto*, che in natura accompagna quasi sempre il nichel, fu scoperto da Brandt nel 1733. Lo si trova allo stato d'arseniuro, CoAs *(smaltina)*, e di solfuro-arseniuro, CoAs, CoS^2 *(cobalto grigio, cobaltina)*.

Si ottiene il *cobalto*, operando come pel nichel; si scalda cioè l'*arseniuro di cobalto* con carbonato di potassa e di solfo: si produce del *solfo-arseniuro di potassio* solubile nell'acqua, e del *solfuro di cobalto*. Quest'ultimo, lavato e trattato coll'acido solforico, dà un solfato da cui la potassa precipita l'*ossido di cobalto idrato*. Calcinando quest'ossido con carbone, si ottiene il metallo. Il *cobalto* puro è d'un colore bianco argenteo, malleabilissimo, poco fusibile quanto il ferro, inalterabile all'aria ed al freddo, ma si ossida al rosso; si combina facilmente col cloro, col solfo e coll'arsenico.

Meno prezioso del nichel come metallo, il *cobalto* lo è maggiormente come agente chimico nella produzione di quei bei colori turchini, come l'*azzurro*, il *cobalto*, il *blu Thenard*.

Il *blu cobalto* è un *silicato di cobalto*. Quando si versa una soluzione di potassa in un sale solubile di cobalto, si precipita immediatamente un *ossido di cobalto idrato*, che possiede un colore azzurro molto carico. Fu Cristoforo Schürer, vetrajo sassone, che lo scoprì facendo fondere per caso con del vetro i minerali di cobalto di Schneeberg, fino allora rigettati come inutili sotto il nome di *Wismuthgraupen*. Egli lo vendeva dapprima come smalto azzurro ai vasai del paese. Questo prodotto non tardò ad essere conosciuto dai mercanti di Norimberga, che l'esportarono a Venezia ed in Olanda, dove si vendeva dai 150 ai 180 franchi il quintale. In seguito i Veneziani e gli Olandesi impararono a fabbricare da loro stessi l'*azzurro di cobalto*, e lo applicarono felicemente alla pittura sul vetro, per la quale erano famosi. Quest'ossido è oggi sopratutto impiegato alla colorazione dei vetri da occhiali per le persone che hanno la vista sensibile.

Il *blu Thenard*, che tutti conoscono, si ottiene calcinando al rosso ciliegia, in un crogiuolo aperto, dell'allumina gelatinosa e del fosfato di cobalto, e riducendo poi in polvere.

L'*azzurro* o *smalto*, serve a fare i fondi turchini delle porcellane; entra nell'impesatura adoperata per dare un leggiero colore azzurro alla biancheria fina ed alla carta bianca. Per ottenerlo bisogna torrefare la miniera di cobalto, polverizzarla e fonderla con sabbia e potassa; si ottiene così lo *smalto*, che, polverizzato, dà l'azzurro. Combinando l'ossido di cobalto coll'ossido di zinco, si ottiene un verde bellissimo. Aggiungiamo che il *cobalto* è un veleno, che le precauzioni da prendersi contro gli effetti tossici di questa materia, impiegata giornalmente nelle arti e nell'industrie, non sono mai troppe.

Fino ad oggi, il *cobalto* fu ricercato sopratutto pei magnifici colori ch'esso produce; ma le numerose applicazioni del nichel nell'industria chiamarono l'attenzione sul *cobalto*, come atto a surrogarlo. La sola causa che ne aveva impedito l'applicazione era il suo prezzo elevato; ma oggi il *cobalto metallico* si trova in commercio proveniente dalle miniere della Nuova Caledonia, laonde la speranza di formare un'industria col commercio di questo metallo ha spinto recentemente alcuni industriali ad intraprendere la *cobaltatura* con metodi analoghi a quelli della nichelatura. L'avvenire deciderà se queste speranze sono fondate.

Composti di cobalto. — I principali sono il *protossido* ed il *sesquiossido* di cobalto, il *cloruro*, il *solfato*, *azotato*, e parecchi *arseniuri*, ecc. I sali di protossido di cobalto sono, in generale, di un color rosso di fragole o color fiore di pesco.

Le loro dissoluzioni hanno la tinta rossa delle fragole; alcune di queste dissoluzioni, principalmente quella del protocloruro, sono rosee soltanto quando sono diluite; concentrandole, diventano di un bel color blu. Questo cambiamento di colore dipende da una disidratazione del sale, o da una modificazione isomerica. Esso succede egualmente quando si inalza la temperatura. I cristalli di cloruro di cobalto sono rosei, a freddo; quando ven-

gono riscaldati leggermente, diventano di un bel color blu, senza abbandonare dell'acqua in maniera visibile, perchè ritornano rosei quando si lasciano raffreddare. Tracciando sulla carta dei caratteri con una penna bagnata in una dissoluzione diluita di cloruro di cobalto, questi caratteri non sono apparenti in seguito alla evaporazione spontanea dell'acqua, perchè il cloruro di cobalto trovasi allora nella sua modificazione rosea. Ma, avvicinando la carta al fuoco, il cloruro si trasforma, per l'inalzamento di temperatura, nella sua modificazione blu; ora, siccome questa modificazione ha una facoltà colorante molto maggiore, i caratteri diventano assai distinti. A misura che la carta si raffredda, i caratteri diventano sbiaditi; spariscono anche interamente se la carta non è stata troppo riscaldata. Si può così farli comparire e sparire molte volte di seguito.

Questa proprietà del cloruro di cobalto gli ha dato qualche celebrità come *inchiostro simpatico.*

I caratteri diventano di un bel color blu soltanto nel caso che il cloruro di cobalto sia purissimo. Se la dissoluzione contiene una piccola quantità di nichel, essi diventano verdi; si può così riconoscere il grado di purezza del liquido.

Manganese (Mn = *27,6; densità = 7,05*). — La prima indicazione precisa sul *mangnese* viene da Perez de Vargas, chimico che verso il 1569 scriveva: « Il *manganese* (perossido di manganese), è una ruggine nera e non si fonde da solo; ma mescolato e fuso cogli elementi del vetro, comunica a questa sostanza un colore d'acqua liquida; toglie al vetro il suo colore verde o giallo, e lo rende bianco e trasparente; i vetrai ed i vasai se ne servono con vantaggio; è perciò che lo si chiama spesso *sapone dei vetrai.* »

Fu Scheele che nel 1774 segnalò la sua presenza nella *magnesia nera* (biossido di manganese), e Gahn che primo lo isolò. Ma le sue proprietà non furono ben conosciute se non dopo che Sainte-Claire Deville lo preparò decomponendo il *carbonato di manganese* col carbone alla temperatura del rosso bianco in un crogiuolo di calce, circondato di calce viva e contenuto in un crogiuolo ben refrattario.

È un metallo di color bianco grigiastro; la sua tessitura è cristallina; rassomiglia molto alla ghisa di ferro: è durissimo, e ciò nondimeno può essere limato; è assai fragile e può essere ridotto in polvere. È uno dei metalli più difficili da fondere. Ha una grandissima affinità coll'ossigeno; laonde non può essere conservato che nell'olio di nafta o in tubi chiusi alla lampada; decompone l'acqua alla temperatura ordinaria. Se lo si tocca colle dita umide spande un odore disgustoso.

Ossidi di manganese. — Si conoscono parecchi composti ossigenati di *manganese.*

1.° *protossido di manganese* (MnO), base energica, isomorfo dell'ossido di zinco e della magnesia; si ottiene riducendo coll'idrogeno il biossido di manganese scaldato in un tubo di vetro. Allora compare sotto forma di polvere verde;

2.° *Sesquiossido di manganese* (Mn^2O^3) base debole, isomorfo dell'allumina e del sesquiossido di ferro, esistente in natura allo stato anidro *(braunite)* e allo stato idrato *(acerdesio);* il sesquiossido idrato rassomiglia molto al per-

Fig. 168. — La somministrazione dell'antimonio fu fatale a quei buoni monaci.

ossido col quale spesso trovasi mescolato; ma i due ossidi si distinguono facilmente pel colore delle loro polveri, quella del perossido è grigio scura, quella del sesquiossido è bruna;

3.° *Ossido salino* (Mn^3O^4), analogo all' acido magnetico di ferro, Fe^3O^4; esiste in natura *(haussmanite)* e si produce calcinando del biossido di manganese.

4.° *Biossido di manganese* (MnO^2), ossido singolare e talvolta indifferente, si trova in natura cristallizzato in prismi obliqui a base rombica, che hanno lo splendore dell'acciajo *(pirolusite)*; la sua polvere è nera. Di solito è misto con sesquiossido di manganese idrato, o con sesquiossido di ferro, carbonato di calce o di barite e silice.

Il *biossido di manganese*, come abbiamo veduto trattando i metalloidi, viene adoperato per la preparazione dell'ossigeno ed usato nelle fabbriche di vetro per scolorare il vetro annerito da materie carbonose, a motivo della sua facilità ad abbandonare il suo ossigeno.

5.° *Acido manganico* (MnO^3), acido isomorfo dell'acido cromico. Presenta un notevole esempio della facoltà che hanno certi ossidi d'acquistare proprietà acide soprossidandosi. Se si calcina in un crogiuolo, al contatto dell' aria, del biossido di manganese e della potassa o del nitro, che può cedere ad un tempo dell'ossigeno e della potassa, si ottiene una massa verde formata di *manganato di potassa*. Il manganato è solubile nell'acqua carica di potassa; ma, in presenza dell' acqua pura, passa al rosso lasciando un precipitato bruno d' idrato di biossido di manganese; in questo caso si è formato del *permanganato di potassa:*

$$3(KO,MnO^3) + 3HO = MnO^2,HO + 2(KO,HO) + KO,Mn^2O^7.$$

Gli acidi scindono il manganato di potassa; gli alcali, invece, riducono il permanganato e fanno ripassare il colore dal rosso al verde. Questi cambiamenti fecero dare alla soluzione di manganato di potassa il nome di *camaleonte minerale.*

Cromo ($Cr = 26{,}25$; *densità* $= 6{,}6$). — Il *cromo* s'incontra nella natura allo stato metallico, in alcuni aeroliti, nei quali è combinato col ferro, col nichel, ecc.; esiste nel minerale detto *ferro cromato*, che è una combinazione di ossido di cromo e di ossido di ferro, e si trova in considerevoli ammassi in diverse località; lo si trova anche allo stato di cromato di piombo, cioè allo stato d'*acido cromico* combinato coll'*ossido di piombo*. Fu in quest'ultimo minerale, conosciuto sotto il nome di *piombo rosso di Siberia*, che Vauquelin lo scoprì nel 1787.

Il cromo è sempre difficilissimo da fondersi; possiede un colore bianco grigiastro, è durissimo e può prendere una bella levigatura; riga il vetro, ed è quasi inattaccabile dagli acidi più energici. Per ottenere il *cromo*, si scalda alla temperatura più elevata di un forno a vento un miscuglio intimo d'ossido di cromo e di carbone in un crogiuolo di calce; il metallo allora appare in massa metallica.

Sesquiossido di cromo (Cr^2O^3). — Quest' ossido di cromo colora in verde alcune rocce granitoidi; puro, è di un bel verde, la cui gradazione e il cui aspetto

variano secondo il metodo che si è impiegato per ottenerlo; è difficilissimo da fondersi; l'idrogeno non lo riduce. Forma un idrato che si ottiene decomponendo la soluzione di uno dei suoi sali con un alcali; questo idrato è di un grigio verdastro, si scioglie molto facilmente negli acidi. Scaldato al rosso con un alcali o un ossido alcalino terroso, al contatto dell'aria, si cambia in acido cromico e forma dei *cromati*.

Il sesquiossido di cromo è impiegato nelle arti, anidro per colorare in verde i cristalli, gli smalti, la porcellana, ecc.; idrato e sotto il nome di *verde Guignet*, serve per la stampatura delle tele. Si può ottenerlo scaldando al rosso bianco del bicromato di potassa: la metà dell'acido cromico perde la metà del suo ossigeno e si trasforma in ossido di cromo; resta del cromato neutro:

$$2(KO,2CrO^3) = Cr^2O^3 + 2(KO,CrO^3) + O^3.$$

In natura si trova il *ferro cromato* (FeO,Cr^2O^3) che corrisponde al *ferro magnetico*.

Acido cromico (CrO^3). — L'*acido cromico* è più importante per le arti che non lo sia l'ossido, perchè le sue applicazioni sono assai più estese. È solubilissimo nell'acqua, tuttavia può cristallizzare, ed allora è di un bel rosso rubino; quando lo si asciuga sembra nero; ma attirando l'umidità dell'aria ritorna di un bel rosso: la sua soluzione è gialla.

Il calore lo decompone in ossigeno ed in ossido di cromo; se questa operazione è eseguita rapidamente e mediante un forte calore, i cristalli dapprima si fondono, poi si decompongono tutto ad un tratto producendo una luce vivissima.

L'*acido cromico* è solubile nell'alcool. Se si espone questa soluzione alla luce ed al calore, l'acido si decompone trasformandosi in sesquiossido di cromo che si deposita; si produce dell'etere. Ciò nondimeno non è interamente decomposto, perchè la soluzione filtrata è giallognola e l'ammoniaca non ne precipita nulla; per l'evaporazione spontanea l'acido cristallizza senza alterazione. È un ossidante molto energico.

Cromato di potassa (KO,CrO^3). — Questo sale è isomorfo del solfato; i suoi cristalli sono trasparenti, e possiedono un bel colore giallo limone; il suo sapore è fresco, molto amaro, molto persistente; è solubilissimo nell'acqua. La sua potenza colorante è così grande che un quarantamillesimo basta per dare una tinta sensibile. Lo si utilizza nella fabbricazione delle tele dipinte.

Trattato con un sale di piombo dà il *giallo di cromo* (PbO,CrO^3) adoperato nella pittura. Il *giallo di Colonia* è formato da 25 parti di cromato di piombo, 15 di solfato di piombo e 60 di solfato di calce.

Bicromato potassico. — Questo sale, detto anche *cromato rosso di potassio*, si prepara su grande scala arroventando il ferro cromato polverizzato con una miscela di carbonato e nitrato potassico; si forma in questo modo cromato potassico e ossido di ferro; dalla massa fusa e fredda si separa il cromato mediante una lisciviazione che lo scioglie; da questa soluzione acidificata con acido nitrico si separano coll'evaporazione cristalli di bicromato potassico.

Il bicromato potassico cristallizza in grandi prismi di color rosso solubili in 10 parti di acqua alla temperatura ordinaria. Serve oggidì per preparare un liquido per le pile elettriche.

Oltre il cromato ed il bicromato di potassa sono da ricordarsi il *cromato di sodio*, il *cromato* di *bario*, di *stronzio*, di *calcio* e di *magnesio*, nonchè il *cromato di piombo* del quale esistono in commercio diverse specie distinte dal loro colore, che incomincia col giallo paglia e va sino al rosso aranciato ed al rosso.

Cadmio (Cd = *5,6*; *densità* = *86*). — Il *cadmio* si trova di rado allo stato di solfuro semplice: lo si incontra sempre in minerali di zinco. Quasi tutto il cadmio del commercio proviene dalle fucine di Slesia. Fu scoperto nel 1817 da Stromyer, in un ossido di zinco impuro.

Questo metallo ha un color bianco grigiastro brillante, la sua tessitura è fibrosa; cristallizza facilmente in ottaedri; è assai malleabile quando è puro; ma la minima traccia di zinco gli fa perdere questa proprietà. È molle, si lascia tagliare facilmente; si fonde verso 400 gradi. Sebbene duttilissimo, ha la proprietà di formare delle leghe fragili coll'oro, col platino col rame, e al contrario, delle leghe molto duttili e molto malleabili col piombo, collo stagno e coll'argento.

I soli composti del cadmio che hanno qualche utilità sono il *solfuro di cadmio* (CdS), che si trova in cristalli giallo chiari, conosciuti sotto il nome di *greenokite*, adoperati nella tintoria; il *joduro di cadmio* (CdIo), utilizzato in medicina ed in fotografia; ed il *solfato di cadmio* (CdO,SO^3), che serve a combattere le malattie degli occhi.

Vanadio (Va = *68,5*). — Questo metallo, ancora rarissimo, fu scoperto dapprima nel 1801 da Del Rio; ma Sefstrom lo rinvenne in una miniera di ferro di Taberg. Esso offre grandi linee di rassomiglianza col cromo; è di color bianco argenteo, non è guari malleabile, e, sebbene Sainte-Claire Deville abbia verificato l'esistenza di notevolissime quantità di *vanadio* nei minerali di ferro del mezzogiorno della Francia, è ancora senza utilità industriale.

Uranio (Ur = *60*). — Non si incontra in natura che allo stato di combinazione, in un minerale chiamato *pecblenda*, dove lo scoperse Klaproth nel 1789. L'*uranio* non fu ancora ottenuto in massa fusa; non lo si conosce che in polvere nera; nondimeno esso produce talvolta delle piastrine sottili aderenti alle pareti dei crogiuoli, le quali hanno uno splendore paragonabile a quello dell'argento; la sua densità è di circa 9.

L'uranio forma due serie di composti; nella prima è quadrivalente, cioè si combina con 4 equivalenti di altro corpo; nella seconda è esavalente. I composti della prima specie diconsi *uranosi*, quelli della seconda *uranici*. Forma diversi sali alla cui soluzione aggiungendo potassa o soda caustica si formano precipitati gialli di *uranato di potassa* o di *soda*, che sono solubili negli acidi. Il sale di uranio dicesi in commercio *giallo di uranio* e serve per colorare in giallo il vetro e la porcellana.

Indio (In = *56,7*; *densità* = *7,4*). — È un metallo bianco, più molle e più malleabile del piombo: si fonde a 176°, è inalterabile all'aria. Fu scoperto nel 1863 da Richter nella blenda *(solfuro di zinco)* di Freiberg mediante

l'analisi spettrale. Il suo nome deriva appunto dall'essere lo spettro di questo metallo caratterizzato da una riga color *blu* d'indaco.

I composti più importanti dell'*indio* sono: il *cloruro*, l'*ossido*, il *nitrato* ed il *solfato di indio;* quest'ultimo forma un allume o solfato doppio col solfato d'antimonio.

CAPITOLO VI.

Antimonio, Bismuto, Stagno, Tungsteno, Molibdeno, Osmio, Tantalio, Titanio, Niobio, Piombo, Rame.

Antimonio (Sb = *120; densità = 6,715*). — L'antimonio, indicato dai Latini sotto il nome di *stibium*, dal quale gli viene il suo simbolo, e in commercio sotto il nome di *regolo,* è uno dei metalli su cui gli alchimisti esercitarono maggiormente la loro pazienza. Il suo splendore metallico spiccatissimo, il suo colore bianco, loro avevano fatto pensare che la sua trasmutazione in argento ed in oro sarebbe stata facile. Se furono delusi nella loro aspettativa, ebbero nondimeno il vanto di scoprire la massima parte de'suoi composti, i quali tutti fornirono alla medicina rimedi più o meno efficaci.

Due sono le preparazioni antimoniali il cui uso sopravisse alle diverse rivoluzioni della medicina: l'*emetico* (tartrato di potassa e d'antimonio), ed il *chermes* (ossido e solfuro d'antimonio). L'arte veterinaria fa oggi ancora grande uso degli altri composti d'*antimonio.*

L'origine della parola *antimonio* verrebbe, dicono, da una circostanza singolare. Basilio Valentino (1), che pel primo seppe estrarre il metallo puro dal suo solfuro e lo proclamò, sotto il nome di *Leone orientale*, come un rimedio a tutti i mali, avendo veduto dei majali acquistare una pinguedine straordinaria per aver mangiato gli avanzi delle sue operazioni sull'antimonio, credette che questo metallo avrebbe potuto ristabilire la salute ai frati del suo monastero estenuati dal digiuno e dalla mortificazione. La somministrazione del nuovo rimedio fu fatale a quei buoni monaci, che perirono in gran

---

(1) Valentino (Basilio), celebre alchimista, nato a Erfurt verso il 1390. Viveva, a quanto dicesi, ritirato nel convento di San Pietro ad Erfurt. I suoi scritti, dei quali nessuno fu stampato prima del XVII secolo, scapparon fuori, secondo la leggenda, da una colonna della cattedrale, nella quale erano stati rinchiusi per lungo tempo. Egli si occupò sopratutto dell'*antimonio*. Nel suo *Carro trionfale dell'antimonio*, dimostrò che conosceva diversi ossidi di antimonio e l'emetico. Il processo d'estrazione dei metalli per via umida risale a B. Valentino. In uno dei suoi trattati si parla per la prima volta dell'oro *fulminante*, dei *bagni minerali artificiali*, della preparazione dell'*olio di vetriolo per mezzo del solfo e dell'acqua forte*. A proposito del *salnitro*, esprime delle idee che racchiudono in germe la scoperta dell'ossigeno. Secondo alcuni autori, questo personaggio non è mai esistito; il suo nome, che vuol dire *regolo potente*, denominazione del *mercurio* presso gli alchimisti, non sarebbe che un velo sotto il quale si nascosero parecchi alchimisti tedeschi del XV secolo.

numero. Da questo fatto venne dato al metallo il nome di *antimonaco* o *antimonio* (fig. 168 a pag. 409).

Questa storiella non è forse perfettamente vera, ciò nondimeno, il *solfuro d'antimonio*, introdotto in piccole dosi nel nutrimento dei majali all'ingrasso, eccita effettivamente il loro appetito ed esercita sopra di essi effetti favorevoli; e per un pezzo la medicina se ne servì per l'uomo. Coll'antimonio si formavano delle pallottoline che gli ammalati inghiottivano per purgarsi: e, siccome queste pillole servivano indefinitamente e si trasmettevano, per così dire, in eredità, le avevano chiamate *pillole perpetue*. Lo si metteva in lega anche collo stagno, per fare delle ciotole nelle quali si lasciava stagionare del vino che così acquistava una virtù emetica e purgativa. D'altra parte, l'uso delle preparazioni antimoniali diede luogo a vive e lunghe contestazioni fra i medici del XVI secolo. La Facoltà di Parigi si oppose al loro uso, ed il Parlamento le proscrisse. Dopo una lotta che non durò meno di un secolo, la Facoltà permise l'uso del *vino emetico*, ed il Parlamento di Parigi autorizzò finalmente nel 1666 l'uso dell'*antimonio*. (J. Girardin.)

Oggi si adopera l'*antimonio* per la composizione dei caratteri di stamperia, affine di rendere il piombo più duro di quello che è naturalmente e quindi capace di sopportare la pressione del torchio. Entra pure nella composizione del metallo d'Algeri, del metallo della Regina, serve per la fabbricazione delle posate, delle tejere, ecc., mettendolo in lega collo stagno, troppo molle se fosse solo, ecc.

L'*antimonio metallico* si trova in Algeria allo stato di ossido SbO^3 cristallizzato. Il suo principal minerale è la *stibina* (SbS^3) che esiste in filoni. — Questo solfuro viene separato dal quarzo e dalle altre rocce alle quali è commisto, mediante la semplice fusione; così si ottiene una massa grigia (*antimonio crudo*) formata da aghi cristallini: si torrefà questo minerale in guisa da fargli perdere una parte del solfo, poi lo si mescola con carbonato di soda e carbone, lo si calcina fortemente; si forma solfuro doppio d'antimonio e di soda, ed *antimonio* metallico. Si purifica il metallo fondendolo con carbonato di soda.

Ossido d'antimonio (SbO^3). — Questo ossido si trova in natura alla superficie del solfuro naturale o dell'antimonio nativo, cristallizzato, sia in ottaedri regolari *(senarmontite)* od in prismi retti a base rombica *(valentinite)*; è dunque isomorfo coll'*acido arsenioso*. L'ossido d'antimonio puro si presenta sotto forma di piccoli prismi aciculari bianchi, che hanno un vivo splendore quasi metallico, quando è preparato condensato il fumo prodotto dall'ossidazione dell'antimonio in una muffola: gli si dà allora il nome di *fiori argentini d'antimonio*. L'ossido idrato si prepara versando a poco a poco del cloruro d'antimonio in una soluzione bollente di carbonato di soda: si precipita in polvere bianca cristallina.

Acido antimonico (SbO^5). — Quest'acido è polverulento, ha un colore bianco giallognolo quando è anidro; bianco, se è allo stato d'idrato; in quest'ultimo caso, è indicato sotto il nome d'*acido meta-antimonico*. I sali formati da questo acido sotto le due modificazioni, hanno proprietà differenti: il *bimeta-antimoniato di potassa* ha la proprietà di decomporre i sali di soda producendo un precipitato di *meta-antimoniato acido di soda*, che è quasi in-

solubile nell'acqua; è il solo reagente conosciuto che possa precipitare questo alcali.

L'*antimoniato di potassa* è impiegato in medicina sotto i nomi di *antimonio diaforetico* e *calce d'antimonio*. Tutte le preparazioni d'antimonio sono purgative e vomitive; sono nello stesso tempo velenose e non devono essere adoperate che in dosi piccolissime.

Solfuro d'antimonio (SbS^3). — Il *solfuro d'antimonio*, detto *stibina* dai mineralogisti, è un corpo solido di color grigio piombo, cristallizzante in prismi diritti a base rombica, la cui densità è 4,62; è l'unico composto dell'antimonio che sia abbastanza abbondante per servire all'estrazione del metallo. Gli Assiri, i Babilonesi, gli Arabi, gli Ebrei ed altre nazioni orientali dell'antichità, facevano un uso frequente del *solfuro d'antimonio* come belletto. Giobbe dà ad una delle sue figlie il nome di *vaso d'antimonio* o di *scatola da mettere il belletto*. Isaia, nell'enumerazione che fa degli ornamenti delle donne di Sionne, non dimentica gli aghi di cui si servivano per dipingere le loro palpebre tuffandoli nella polvere nera del minerale in discorso, ch'esse stendevano perfino sulle sopraciglia. Questo cerchio nero intorno agli occhi impartiva ad essi un'espressione più languida, e nello stesso tempo li faceva sembrare più grandi. La moda ne era così ben stabilita, che Jezabele, avendo saputo dell'arrivo di Jehu a Samaria, si mise gli *occhi nell'antimonio*, come dicono i Libri Santi, vale a dire li dipinse col belletto prima di mostrarsi a quest'usurpatore del quale voleva calmare la collera (fig. 169 a pag. 417).

Quest'uso del *solfuro d'antimonio* non finì colle figlie della Giudea; si estese, e si perpetuò dovunque. Le donne greche e romane lo impararono dalle Asiatiche, e noi vediamo Tertulliano e San Cipriano scagliarsi contro questo costume ancora in uso nei loro tempi in Africa, e che si è continuato fino ai nostri giorni.

Si ottiene il *solfuro d'antimonio* amorfo, facendo passare una corrente di acido solfidrico in una soluzione di cloruro d'antimonio. Questo corpo ha un color rosso arancio. Il *fegato d'antimonio* è un solfuro doppio d'antimonio e di potassa. I metalli come il ferro, lo zinco ed il rame, lo riducono formandone un solfuro e liberando l'antimonio. Si usufruisce qualche volta questa proprietà per preparare l'antimonio *(regolo d'antimonio marziale)*.

Il *solfuro d'antimonio* scaldato al contatto dell'aria, si ossida a poco a poco svolgendo dell'acido solforoso; l'ossido formato, e misto al solfuro non attaccato, si fonde facilmente in una massa vetrosa d'*ossisolfuro d'antimonio*, che si chiama *vetro d'antimonio*. Il *vermiglione* o *cinabro d'antimonio* ed il *zafferano d'antimonio* sono ossisolfuri di composizione variabile.

Il *chermes* è un solfuro d'antimonio diviso, combinato od associato ad una piccola quantità di solfuro alcalino, e che, allo stato di miscuglio, trattiene delle proporzioni variabili d'ossido d'antimonio. Solitamente è di color bruno cupo, e d'un aspetto vellutato.

Bismuto (Bi = *212*; *densità* = *9,85*). — Il *bismuto* fu per lungo tempo confuso collo stagno ed il piombo; e fu solo verso il 1520 che venne descritto da Agricola. Si trova in natura in masse lamellari o ramolose e cristallizzato. I cristalli appartengono al sistema cubico, ed allora è bianco alquanto rossastro e iridescente. Il *bismuto* nativo si trova in filoni in Svevia,

in Boemia, in Sassonia, nei Pirenei; i suoi minerali abbondano nella Bolivia; ivi il bismuto è associato allo stagno, all'oro ed all'argento. I più importanti di questi minerali possono dividersi in tre gruppi: *minerali solforati*, *ossigenati* e *metallici*. I minerali solforati sono la *bolivite*, la *bismutina*, il *solfuro*

Fig. 169. — Jezabele, avendo saputo dell'arrivo di Jehu a Samaria si mette gli occhi nell'antimonio.

doppio di bismuto e di rame, il *bismuto ricco d'argento;* i minerali ossigenati sono: la *taznite*, la *daubreite*, l'*ossido di bismuto idrato*, il *silicato di bismuto idrato;* i minerali metallici si compongono di *bismuto nativo* e di *bismuto tellurato*.

Il bismuto è un metallo bianco grigiastro, lamelloso, fragile, fusibile a 250° e che comunica la fusibilità ai metalli coi quali lo si mette in lega. Si adopera una lega di 5 di bismuto, 3 di piombo e 2 di stagno, lega che si fonde a 92°, per ottenere dei *clichés* di incisioni sul legno. Unito allo stagno rende questo più duro. Aumenta di volume solidificandosi; fuso in un tubo di vetro, ne determina la rottura nel momento della sua solidificazione, come l'acqua nel momento del suo passaggio allo stato di ghiaccio.

Composti del bismuto. — Primo di tutti accenniamo l'*ossido di bismuto*, che è una polvere di color giallo, insolubile nell'acqua e negli alcali e si ottiene colla combustione del bismuto all'aria libera, o col riscaldamento dell'azotato di bismuto. Viene in seguito il *cloruro di bismuto*, il quale si ottiene o coll'azione diretta del cloro sul bismuto o trattando il bismuto metallico coll'acqua regia: è una massa bianca, molle, facilmente fusibile, sublimabile e deliquescente all'aria; è solubile nell'acido cloridrico e decomposta dall'acqua, la quale ne separa un precipitato cristallino bianco che è ossicloruro di bismuto. In questa decomponibilità del cloruro di bismuto per mezzo dell'acqua si manifesta il carattere metalloidico del bismuto.

Solfuro di bismuto. — Esiste in natura e si ottiene artificialmente allo stato di precipitato nero trattando con acido solfidrico la soluzione di un sale di bismuto: non forma sottosali come i solfuri di antimonio e di arsenico.

Azotato di bismuto. — Il solo composto di bismuto che abbia ricevuto qualche applicazione è il *sotto-azotato*, chiamato altre volte *magistero di bismuto*, corpo che venne fatto conoscere da Lemery. Lo si prepara sciogliendo il metallo nell'acido azotico, poi si fa evaporare il liquido, e quando è abbastanza concentrato, lo si versa in 40 volte il suo peso d'acqua. Il sale si divide in *sale acido*, che resta in soluzione ed in *sottosale*, che precipita in forma di polvere bianca. Se al liquido chiarificato, si aggiunge un po' di ammoniaca per neutralizzare una parte dell'acido libero, si fa depositare una nuova quantità di *sotto-azotato*. I precipitati riuniti sono lavati per decantazione, messi a sgocciolare sotto un filtro ed asciugati nella stufa.

Il *sottosale* così ottenuto ha per formula: $Bi^2O^3,AzO^5,2HO$; è una polvere bianca, insipida, senza colore, di cui i medici fanno molto uso per combattere la diarrea ed uccidere i vermi. Quest'ultima preparazione lavata nell'acqua bollente, affine di toglierle una parte del suo acido, si trasforma in un nuovo sottosale, che, ben lavato ed asciugato, formava altre volte il *bianco di belletto* destinato a rendere bianca la pelle delle signore, ed al quale esse hanno rinunciato, perchè, al pari della maggior parte dei belletti, finiva col rendere la pelle rugosa. Oggi questo *sotto-azotato di bismuto* non serve più che ad agevolare la fusione di taluni smalti, ed a essere mescolato a diverse materie coloranti, della ceralacca o delle pitture sulla porcellana, o per riempire una certa qualità di pietre false, il che lo fa chiamare in commercio *bianco di perla*.

Stagno (Sn = *59; densità* = *7,3*). — Se lo stagno era conosciuto ed impiegato ad usi diversi quasi nell'infanzia delle società asiatiche, le più antiche del mondo, ciò non deve recare alcuna meraviglia, attesochè esso è abbondantissimo sotto forma di ossido in Persia, in China e nelle Indie, e si

trova come l'oro nei terreni d'alluvione, i cui scavi sono facilissimi. Oltre a ciò, il trattamento del minerale non offre, per così dire, nessuna difficoltà, perchè basta scaldarlo col carbone in un fornello grossolano, per ottenere prontamente una culatta metallica. Finalmente per fonderlo abbisogna sì poco calore, 228 gradi, che quando è ridotto allo stato liquido, si può versarlo sopra la carta o sopra la tela senza abbruciare quelle materie organiche. Questa facilità d'estrazione e di lavoro spiega benissimo come accadde che gli spagnuoli penetrando nel Messico, trovassero lo stesso metallo nelle mani degli indigeni sotto forma di monete.

Lungo tempo prima dell'èra cristiana; i naviganti fenici e cartaginesi andavano a provvedersi di stagno, di rame e di piombo alle isole Cassiteridi (oggi isole Scilly di rimpetto alla contea di Cornovaglia) essi ne traevano pingui guadagni e volevano, per conseguenza, conservare il monopolio di questo commercio. Per tal ragione essi ponevano la massima cura di nascondere alle altre nazioni il luogo ove andavano a provvedersene. Strabone racconta in proposito un aneddoto singolare. Una volta uno di quei bastimenti che andava a caricare metalli fu seguito da una nave romana che voleva scoprire qual fosse il punto ove l'altra tentava di approdare. Il capitano fenicio, avvedutosi del pericolo, fece incagliare il suo legno nei bassifondi, ove i Romani che li seguivano furono presi, e d'onde il Fenicio sfuggì facendo gettar in mare una parte del suo carico (fig. 170 a pag. 425). I suoi concittadini furono sì soddisfatti della sua condotta, che lo fecero risarcire dei danni a spese del tesoro pubblico. Dopo la distruzione di Cartagine, furono i Focesi di Marsiglia che s'impadronirono di quel commercio e trasportarono lo stagno inglese a Narbona, che divenne così il deposito generale di questa mercanzia. Sotto la dominazione romana, anche la Spagna forniva all'Europa ed all'Africa notevoli quantità di stagno.

Lo stagno non si trova in natura che allo stato d'ossido, rare volte di solfuro; è uno dei metalli meno generalmente diffusi; ma è abbondantissimo nei giacimenti. Il suo colore è bianco d'argento; il suo odore ed il suo sapore sono particolari e caratteristici; è malleabile: lo si riduce battendolo in fogli sottili dei quali si fa uso frequente per involgere i commestibili, in particolare il prosciutto di Lione, la cioccolata, ecc.; la sua tenacità è molto debole. Quando si curva una bacchetta di stagno, si produce uno scricchiolìo che si chiama *grido dello stagno*, suono cagionato dalla rottura e dallo sfregamento delle fibre cristalline che si son formate durante il raffreddamento, dopo la colatura. Puro, si fonde a 228°. Lo si ottiene facilmente cristallizzato per raffreddamento. Quando si vuol ridurlo in polvere fina, lo si cola in una cassetta sferica e lo si agita fortemente mentre si solidifica; in tal guisa si ottiene una parte di metallo in polvere finissima; ovvero si precipitano le sue soluzioni per mezzo di una lamina di zinco; serve anche a fabbricare carte stagnate. Lo stagno non si altera sensibilmente all'aria, alla temperatura ordinaria; nondimeno la sua superficie si offusca.

Gli usi dello stagno sono molti. Lo *stagno metallico* serve in medicina, in piccole dosi, come vermifugo. Serve a formare delle leghe molto importanti, i diversi bronzi, la saldatura dei piombai, la stagnatura del ferro, del rame; dell'ottone, dei vetri. Si adopera una notevole quantità di questo metallo per

produrre i cloruri, solfati, ecc., che servono come mordenti per la tintoria e per la preparazione di alcune lacche.

A proposito della stagnatura degli utensili di cucina è opportuno segnalare una frode ed un mezzo di riconoscerla. Succede alle volte che alcuni stagnari ambulanti in luogo dello stagno adoperano lo zinco che costa meno. Questa frode ha grandi inconvenienti: prima di tutto la stagnatura in zinco è meno solida dell' altra; poi, come già abbiam detto, lo zinco è fortemente attaccato dagli acidi; finalmente, uno strato di zinco non protegge a sufficienza gli utensili di rame contro i pericoli ben noti del verderame. Esiste un modo facilissimo per distinguere lo zinco dallo stagno puro; a tal uopo, quando si è fatto stagnare un vaso qualunque, basta gettarvi dentro un poco d'aceto, e farlo scaldare sino all' ebullizione. Se la superficie è di stagno rimarrà intatta; se invece è di zinco, comincerà subito a decomporsi in diversi punti.

Ossidi di stagno. — Lo stagno forma due ossidi semplici: 1.° il *protossido di stagno*, SnO, che è una base debole e compie talvolta l' ufficio di acido; è perciò che lo si chiama talvolta *acido stannoso*; 2.° il *biossido di stagno*, che è una base debolissima e un acido poco energico. Questi due ossidi si combinano in diverse proporzioni per formare degli ossidi salini.

L' *idrato stannoso* (SnO^2H^2) è un precipitato bianco che vien fornito dall'addizione dell'ammoniaca al *cloruro stannoso*, $SnCl^2$; essiccandolo si converte in anidride od *ossido stannoso*, SnO, polvere nera o di un bruno oliva, e senza uso.

L'*ossido stannico*, *biossido di stagno* o *anidride stannica*, SnO^2, costituisce la *cassiterite* o *minerale di stagno*. Si produce pure mediante la calcinazione dello stagno al contatto dell' aria. È una polvere gialla, chiamata *pasta di stagno* dagli stovigliai, che se ne servono per la fabbricazione dello smalto. Il *biossido di stagno* è l' anidride dell' acido stannico SnO^3H^2, polvere bianca che si prepara precipitando il cloruro stannico, $SnCl^4$, coll' ammoniaca. Lo *stannato di piombo* costituisce lo smalto delle majoliche ordinarie. Sotto il nome di *pinck-color* si indica uno stannato di cromo, di calce e di potassa, adoperato nella pittura della majolica, e che dopo la cottura dà un colore rosso sangue. La *lacca minerale* è uno stannato di cromo e di potassa; di colore viola, impiegato nella fabbricazione delle carte dipinte e nella decorazione della porcellana.

Cloruri di stagno. — Il *cloruro stannoso* (1) o *bicloruro di stagno*, $SnCl^2$, si prepara coll'azione di una corrente di gas cloridrico sullo stagno. È cristallizzato. Il sale di stagno dell'industria è cloruro stannoso idrato, contenente $SnCl^2,2H^2O$, che si ottiene sciogliendo a caldo dello stagno granulato nell'acido cloridrico concentrato. Quando la soluzione segna 70° Baumé, essa si rapprende, col raffreddamento, in una massa cristallina formata di piccoli aghi.

Il *cloruro stannoso* è un riduttore energico che toglie l'ossigeno ed il cloro ad un gran numero di combinazioni. Aggiunto ad una soluzione di cloruro

---

(1) I composti di stagno diconsi *stannosi* quando corrispondono alla formula SnX^2, *stannici* quando corrispondono all'altra formula SnX^4.

mercurico, $HgCl^2$, s'impadronisce d'una parte del suo cloro per passare allo stato di *cloruro stannico*, e lo trasforma in *cloruro mercurioso* o *calomelano*, Hg^2Cl^2. È per effetto di questa proprietà che viene impiegato dai fabbricatori di indiana per formare dei disegni bianchi sulle stoffe tinte per mezzo del sesquiossido di ferro o di manganese. Stampando cloruro stannoso sulle stoffe così colorate, si fa passare l'ossido metallico allo stato di cloruro solubile nell'acqua, che poi si toglie con lavature.

Il *cloruro stannico* o *tetracloruro di stagno*, $SnCl^4$ è un liquido giallastro, che fuma all'aria, e perciò era anticamente denominato *spirito fumante di Libavius*. Si prepara facendo agire il cloro secco in eccesso sullo stagno leggermente riscaldato. Nell' industria, si indica sotto il nome di composizione di stagno un idrato, $SnCl^4,3H^2O$, che si produce coll'azione del cloro sopra una soluzione di bicloruro, $SnCl^2$. Questo idrato è in masse amorfe, deliquescenti; è impiegato come mordente nella tintura delle lane e dei cotoni.

Solfuri di stagno. — All'ossido stannoso corrisponde un *solfuro stannoso*, SnS, di colore bruno cupo, ed all'ossido stannico un *solfuro stannico*, SnS^2, giallo pallido, insolubile nell'acqua, solubile negli alcali e nell'acido cloridrico bollente. Si prepara anche per via secca, onde formare l'*oro musivo*; perciò, si scalda al rosso scuro una miscela di 12 parti di stagno, 6 parti di mercurio, 7 parti di solfo e 1 parte di cloruro d'ammonio. Si sublima del solfuro di mercurio, del cloruro di mercurio, del cloruro di stagno e del sale ammoniaco, mentre in fondo al matraccio restano delle pagliette esagonali, di un giallo d'oro, dolci al tatto, d'oro musivo. L'*oro musivo* serve a bronzare il legno e ad intonacare i cuscinetti delle macchine elettriche.

Tungsteno (1) (Tu = *92; densità = 17,5*). — Il *tungsteno* si trova in natura allo stato di *acido tungstico;* combinato colla calce, forma la *scheelite* o *tungstenite;* cogli ossidi di ferro e di manganese, costituisce il *volframio* o *scheelite ferruginata*.

Lo si ottiene sia arroventando i suoi ossidi in una corrente di gas idrogeno in un tubo di porcellana, sia riducendo gli ossidi stessi per mezzo del carbone; è molto difficilmente fusibile; si presenta sotto forma di grani di color grigio di ferro, durissimi, perchè la lima non li intacca. Ottenuto per mezzo del gas idrogeno, è in polvere grigio oscura, sotto al brunitojo riprende alcun che dello splendore e del colore del ferro. A temperatura ordinaria, l'aria non ha azione su di esso.

Col cloro forma parecchi composti; ma il più importante è il triossido, detto anche anidride volframica WO^3. Questo triossido si prepara sotto forma di precipitato giallo trattando con acido azotico la soluzione calda di un volframato; è insolubile negli acidi, ma si scioglie facilmente nella potassa e nella soda caustica.

Il *volframato* o *tungstato normale di sodio* ed il così detto *metavolframato di sodio*, sono usati nelle arti per le proprietà che possiedono di rendere incombustibili, o per meglio dire non infiammabili gli oggetti, specialmente i tessuti, imbevuti della loro soluzione acquosa.

---

(1) Il tungsteno è chiamato anche volframio. Oltre alle combinazioni menzionate dal N. A. trovasi in natura anche quella col piombo.

Molibdeno (Mo = *48; densità = 8,62*). — Il *molibdeno* non si trova in natura se non sotto forma di solfuro, ed era stato perciò lungamente confuso colla *grafite*. Fu in questo minerale che Scheele lo scoperse nel 1778; egli gli diede il nome di *molibdeno*, dalla parola greca colla quale si indica la grafite: lo si trova anche allo stato di *molibdato di piombo*.

Si ottiene il *molibdeno* allo stato metallico riducendo in una corrente di gas idrogeno il cloruro o l'ossido di molibdeno portato al calor rosso. Allo stato metallico è di colore bianco argenteo; è molto duro e assai difficilmente fusibile; scaldato all'aria si ossida e si converte in triossido di molibdeno; si scioglie negli acidi solforico e nitrico.

I più importanti composti del molibdeno sono i cloruri e gli ossidi; il *bicloruro* di molibdeno è una polvere di color giallo chiaro, non volatile, che si ottiene scaldando il tricloruro in una corrente di acido carbonico, il *tricloruro* è una polvere rosso bruna volatile ad alta temperatura; il *tetracloruro* è una polvere bruna cristallina, il *pentacloruro* è una massa cristallina, nera di lucentezza metallica. Tra gli ossidi il più importante è il triossido, detto anche *anidride molibdica* ed anche *acido molibdico* MoO^3. È una massa bianca amorfa che al caldo si colora in giallo, si fonde al rosso e poi si sublima; è insolubile nell'acqua e negli acidi, ma si scioglie facilmente negli alcali e nell'ammoniaca. Il *molibdato di ammoniaca*, che si ottiene sciogliendo l'anidride molibdica nell'ammoniaca caustica, è il reagente impiegato nei laboratorii per la ricerca dell'acido fosforico. Si conoscono anche due solfuri di molibdeno: il bisolfuro e il trisolfuro.

Osmio (Os = *99,5; densità = 22,47*). — Questo metallo, di color bianco, si trova in certi minerali di platino, il più sovente combinato coll'iridio e col rutenio. Si combina coll'ossigeno e forma due ossidi ed un acido: l'*acido osmico* (OsO^2); il cui vapore è deleterio, e che è notevole pel suo forte odore di rafano, dal quale gli viene il suo nome d'*osmio* (dal greco *osmé* odore). Fu scoperto nel 1803 da Tenant, e poi studiato da Sainte-Claire Deville e Debray; non è fusibile nemmeno sotto il getto ossidrico; ridotto in polvere e scaldato all'aria si ossida. L'osmio non ha ricevuto sino ad ora nessuna applicazione.

Tantalio, Titanio, Niobio. — Il *tantalio*, scoperto nel 1802 da Ekeberg, in un minerale ch'egli chiamò *tantalite*, fu trovato dopo in un minerale di Colombia, e gli si era dato il nome di *colombio*. Wollaston, confrontando questi due metalli, vide che erano identici, e venne adottato il nome di *tantalio*. Non lo si trova mai allo stato libero, ma sempre in quello di combinazione nei minerali provenienti in generale dalla Svezia ed accompagnato da molti altri metalli, alcuni dei quali non sono scoperti che da pochi anni e non offrono nessuna importanza: il *niobio*, il *pelopio* e l'*ilmenio*. La *tantalite*, che si trova disseminata in un granito di Finlandia, è nerastra, lucente, a frattura concoide, possiede uno splendore alquanto metallico; riga difficilmente il vetro; la sua densità è 7,9.

Il *titanio* si trova in un minerale conosciuto sotto il nome di *rutilo*, per allusione al suo color rosso. Questo minerale è *acido titanico* quasi puro, ed è una sostanza ordinariamente rosso bruna, che cristallizza nel sistema prismatico a basi quadrate. Lo si trova spesso combinato con ossido di ferro,

e, per conseguenza, nelle scorie degli alti forni, nelle quali si rinviene talvolta anche del titanio metallico; fu così che si trovò per la prima volta questo metallo puro in piccolissimi cristalli cubici, di un bel rosso chiaro, brillanti, più duri del quarzo, nelle demolizioni del crogiuolo di un alto forno a Merthyr-Tedwill, nel 1822. La densità di questi cristalli è 5,3. Questo metallo scoperto da W. Gregor, in Inghilterra, in una sabbia nera di Menachan, sabbia che è un ferro titanato che egli chiamò *menacanite*, fu trovato nel rutilo, nel 1794, da Klaproth, che lo chiamò *titanio*.

Il titanio libero, ottenuto riscaldando con potassio il fluotitanato potassico, è una polvere grigia metallica che brucia all'aria e si scioglie negli acidi cloridrico e solforico con svolgimento di idrogeno.

Il *niobio* fu segnalato nel 1864 nella *colombite*. È una polvere nera, che pesa, 6,3. (Barruel.)

Piombo (Pb = *103,5*; *densità* = *11,35*). — Il *piombo* è un metallo conosciuto fin dalle epoche più remote. Al tempo di Giobbe, si sapeva già ridurlo in foglie sottilissime: si adoperava la *biacca*, e non s'ignoravano le proprietà tossiche dei suoi sali. Il *piombo* è di color grigio azzurrognolo; appena tagliato presenta subito un aspetto brillante; ma se lo si lascia alcuni momenti nell'aria, quello splendore scompare: il piombo si è ossidato. Si fonde a 325° e non si può distillarlo come il mercurio, per esempio. Ove lo si lasci raffreddare, si producono dei cristalli che hanno la forma di un ottaedro regolare. Quando è puro si può facilmente tagliarlo con un coltello; è assai malleabile, e può essere tirato in fili sottilissimi.

Il *piombo* si unisce cogli acidi solforico, molibdico, cromico, fosforico, ecc., per fornire il solfato di piombo, il molibdato di piombo, il cromato di piombo, il fosfato di piombo, ecc. Ognuno di questi corpi ha dei caratteri comuni a tutti i sali di piombo, e dei caratteri speciali ad ognuno di essi. Così, il solo calore di una candela basta per far fondere il solfato di piombo; invece, il piombo molibdato esige per ridursi l'azione del cannello ferruminatorio; il piombo solforato, fondendosi dà un vetro trasparente che è giallo fino a che è caldo, e diventa senza colore raffreddandosi; il piombo cromato, col borace, dà un vetro di color verde. Sono questi dei caratteri differenziali che hanno una grande importanza per l'analisi dei minerali.

Il minerale di piombo è la *galena* o *solfuro di piombo*, i cui giacimenti sono molto sparsi, e coltivati principalmente in Spagna, in Ungheria, in Slesia, in Sassonia ed in Francia, nei dipartimenti del Puy-de-Dôme, della Lozère, ecc. Questo corpo è assai più brillante del piombo; esso è estremamente agro; se si raschia la sua superficie colla punta di un coltello, la traccia metallica è molto brillante; di più il soffio dell'alito non appanna la sua superficie: questi due caratteri permettono di differenziarlo ben presto dal *solfuro di zinco* o *blenda*. L'acido solforico allungato coll'acqua non ha azione sul solfuro di piombo; l'acido azotico lo attacca a caldo ed a freddo. Se si mette la *galena* sopra un pezzo di carbone per farne la prova al cannello ferruminatorio, l'acido solforoso si sprigiona ed il piombo si fonde. I fabbricatori di vasi di terra comuni si servono della galena greggia ridotta in polvere, ed indicata allora col nome di *alquifoux* per inverniciare le loro stoviglie. Il solfuro di piombo esiste di rado puro; contiene quasi sempre dell'argento.

Quando si è scoperto un giacimento di minerale di piombo, bisogna vedere se le rocce vicine sono tenere, dure o coriacee. Nel primo caso si adopera la zappa, la pala, il piccone, le mazze, i cunei e le leve. Se le rocce sono calcaree, si adopera la polvere da mina, il piccone da rocce, e dei puntiroli. Le terze esigono per forza l'impiego della polvere. In alcune miniere, quando i mezzi di aerazione sono facili, e che si crede che la roccia non sarà troppo dura per resistere a questo processo, la si scalda mediante una cassa di lamiera che occupa tutta la larghezza della galleria. Quando la roccia è abbastanza calda, si projetta sulla superficie dell'acqua fredda. Questa solitamente produce delle piccole fenditure, che rendono meno faticoso il lavoro del minatore. Invece la polvere fornisce un mezzo pronto e sicuro per distaccare enormi massi di roccia. Per lo scavo a cielo aperto è necessaria la formazione di pozzi e gallerie. Quest' ultime non sarebbero generalmente abbastanza solide per sè stesse; bisogna fare dei lavori di sostegno. Il mezzo più impiegato è l'intavolato: consiste nel rivestire di assi l'interno della galleria. Il legname che si adopera deve essere forte e resistente: la quercia è eccellente per quest'uso. Il rinnovamento dell' aria dev' essere stabilito in modo perfettissimo.

Estratto il minerale bisogna prepararlo; i metodi variano secondo la natura della ganga che lo accompagna. Il metodo, detto di reazione, si applica al minerale la cui ganga contiene poca silice. Il minerale spezzato, crivellato e lavato, viene torrefatto al contatto dell'aria; una parte del solfuro di piombo si ossida, e si trasforma in solfato ed in ossido, nel tempo stesso che si svolge del gas solforoso. Dopo alcune ore di torrefazione, si chiudono tutte le aperture che conducevano l'aria al focolare e si continua a scaldare. Allora il solfuro di piombo non attaccato reagisce sul solfato e l'ossido già formatosi, si sprigiona del gas solforoso, ed il metallo, messo in libertà, cola in un bacino che lo riceve:

$$2PbO + PbS = SO^2 + 3Pb \text{ e } SO^4,Pb + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

I minerali dell'Harz, ricchi di silice, non possono essere trattati in questo modo, perchè il metallo passerebbe in gran parte allo stato di silicato. Si estrae il metallo, riducendo i minerali col ferro; si fondono con 35 per 100 di ghisa di ferro in grani, e si riceve in un bacino il solfuro di ferro e di piombo in piena fusione; il metallo, più denso, viene ad occupare la parte inferiore, ed il solfuro di ferro, più leggero, può essere separato colla decantazione.

Ossidi di piombo. — Essi comprendono il *protossido*, il *biossido* od *anidride piombica*, ed il *piombato di piombo* o *minio*.

Il *protossido di piombo*, PbO, è impiegato in gran quantità nelle industrie sotto il nome di *massicotto*, quando è in polvere, e di *litargirio* quando è fuso. Lo si trova talvolta cristallizzato in romboedri nelle fenditure dei forni, che servono per l'estrazione del piombo. Lo si ottiene pure per via secca, fondendolo con della potassa caustica, in un crogiuolo d'argento, e lasciando raffreddare assai lentamente la materia, che poi vien trattata coll'acqua.

Si scioglie la potassa, e si trova l'ossido di piombo cristallizzato in solidi

avvicinantisi al cubo, od in tavole quadrate. Lo si ottiene pure in piccoli cristalli rossi sciogliendo l'ossido idrato nella potassa, la soda o l'ammoniaca, ed evaporando le soluzioni, o versando una soluzione concentrata di un sale di piombo nel latte di calce, od in una soluzione di soda caustica bollente.

Fig. 170. — Il capitano fece incagliare il suo legno nei bassifondi.

Questo ossido può essere ottenuto *anidro* o *idrato*. L'ossido anidro ha un colore giallo più o meno rossastro: quando è ridotto in polvere, è giallo. Fa l'ufficio di base con tutti gli acidi, anche i più deboli, e forma così dei sali perfettamente neutri, detti talvolta *piombiti*, ed adoperati, sopratutto quelli di potassa e di calce, per la tintura dei capelli; in questo caso l'os-

sido di piombo agisce come i sali d'argento che servono al medesimo uso: il solfo dei capelli trasforma il metallo in solfuro nero che produce la colorazione. La *piombite di calce* serve alla fabbricazione della tartaruga artificiale. Il *litargirio*, vale a dire l'ossido di piombo fuso, presenta diverse tinte secondo il suo modo di preparazione, ed in commercio è generalmente assai più pregiata quella rossa.

L'ossido idrato è bianco; lo si ottiene decomponendo la soluzione di un sale qualsiasi di questo metallo con una soluzione alcalina caustica, e sopratutto dell'ammoniaca. Il *silicato di piombo*, che si forma facilmente quando l'ossido, fuso al calore rosso, è messo in presenza dell'acido silicico, è assai fusibile; è perciò che lo si adopera nella fabbricazione degli smalti delle stoviglie. Lo si impiega, in farmacia, per fare degli impiastri, ed in ispecial modo per comporre l'intonaco che costituisce il cerotto.

Il *biossido di piombo* o *acido piombico*, PbO^2, è polverulento, bruno, talvolta nero e splendido, conduce bene l'elettricità. Il suo solo impiego industriale è di entrare nella composizione della pasta per i solfanelli di fosforo rosso.

Il *piombato di piombo* Pb^2O^3, o *minio* è una polvere di color rosso vivo, prodotto dal massicotto, PbO, scaldato al contatto dell'aria ad una temperatura di 300 gradi, inferiore al suo punto di fusione, e che ha assorbito l'ossigeno dell'aria.

La composizione del *minio* non è costante, e varia colla durata dell'ossidazione. Sottomesso ad un forte calore, perde dell'ossigeno e si trasforma in *litargirio*. Colla calcinazione ben regolata del carbonato di piombo, si ottiene del *minio* che presenta un color arancio; è la *miniera arancio* del commercio. Serve a colorare le carte da tappezzeria, le ceralacche; è sopratutto impiegato per la fabbricazione del cristallo e dello strass; lo si preferisce al *litargirio*, perchè si può ottenerlo più puro e più esente da materiali eterogenei che colorirebbero il vetro; di più, quando lo si scalda, esso sviluppa ossigeno che abbrucia tutte le materie organiche, accidentalmente mescolate alle sostanze adoperate per la fabbricazione del cristallo.

Cloruro, Joduro di piombo. — Il *cloruro di piombo* è una polvere bianca pochissimo solubile, adoperata per fare i gialli di Cassel, il giallo di Turner, ed il giallo minerale per la pittura degli scenarii da teatro e delle carrozze. Lo si ottiene scaldando del litargirio con acido cloridrico, o trattando una soluzione d'acetato o d'azotato di piombo coll'acido cloridrico od un solfuro.

Il *joduro di piombo* PbI^2, serve in medicina per certe pomate prescritte contro gli ingorghi scrofolosi o sifilitici; è una polvere di un bel colore giallo, solubile nel joduro di potassio e pochissimo nell'acqua.

Carbonato di piombo (CO^3Pb). — Il *carbonato di piombo* si trova in natura in cristalli che presentano la stessa forma dell'*arragonite*. Lo si prepara allo stato amorfo, precipitando la soluzione di un sale di piombo con un carbonato alcalino. È bianco, polverulento, insolubile nell'acqua, decomponibile col calore. Lo si adopera in pittura sotto il nome di *bianco d'argento, bianco di piombo*, o *biacca*, e forma la base di quasi tutte le pitture ad olio. Nell'industria se ne fabbricano grandi quantità, adoperando metodi diversi. Il processo di separazione detto di *Clichy* è dovuto a Thenard. Esso riposa sul fatto che l'*acetato basico di piombo* viene decomposto dall'*acido carbonico*, che pre-

cipita il *carbonato di piombo*, mentre resta in soluzione dell'*acetato neutro* sul quale l'acido carbonico non esercita azione di sorta. Facendo bollire questo acetato neutro con del litargirio, lo si converte di nuovo in *acetato basico*, che, sottomesso ulteriormente all'azione dell'acido carbonico, subisce una seconda volta la medesima decomposizione. Ne segue che l'acetato neutro di piombo non è che un intermediario coll'ajuto del quale il litargirio è trasformato in biacca. La biacca poi vien lavata, asciugata e macinata con dell'olio, per essere venduta ai pittori.

Il *metodo olandese*, più anticamente conosciuto, consiste nell'introdurre delle lamine di piombo rotolate a spirale in vasi di terra contenenti un po' di aceto cattivo, i quali poi si dispongono in varii piani entro una fossa, facendoli riposare sopra strati alternativi di letame. Nella massa sono praticate delle aperture perchè l'aria vi possa circolare. L'aceto attacca le lamine di piombo che vengono parzialmente convertite in acetato basico; l'acido carbonico, prodotto dalla fermentazione del letame, reagisce sopra questo acetato, e, in capo ad uno o due mesi, le lamine di piombo sono coperte da uno strato di biacca, che vien distaccata, macinata e lavata.

Queste ultime operazioni si fanno in mulini ben chiusi, in modo da evitare che si spargano nell'aria dell'officina polveri ricche di piombo che produrrebbero avvelenamenti cronici della massima gravità.

Azione dei sali di piombo sull'organismo. — Tutti i *sali di piombo* sono velenosi; e l'avvelenamento si manifesta con una malattia crudele, conosciuta sotto il nome di *colica saturnina*, o *colica di piombo*, che è prodotta dall'assorbimento del piombo nelle vie respiratorie o nelle vie digestive. Gli ammalati provano dolori addominali atroci, tormentosi, che nella maggior parte dei casi si calmano colla pressione, accompagnati da nausee, da vomiti verdastri, da una costipazione ostinata, da lentezza di polsi e spesso da crampi nelle braccia e nelle gambe. Di più l'alito è fetente, la faccia grinzosa, gli occhi infossati, il margine alveolare delle gengive ha un colore azzurrognolo. Questa malattia non è rara; la si vede attecchire negli individui la cui professione esige il contatto con questo metallo: pittori, compositori di stamperia, fonditori, macinatori di colori, e sopratutto negli operai che preparano la biacca.

È vero che in un gran numero d'industrie è difficile di surrogare la *biacca;* nel lavoro dei merletti, per esempio, si è cercato invano di adoperare, invece della biacca, il talco di Venezia, la magnesia, il solfato di barite, ecc., nulla è riuscito; ma quand'anche si dovessero avere dei merletti meno bianchi, sembra urgente di rinunciare alla *biacca*. Non è ragionevole, che vi sieno delle donne che si avvelenano per adornarne delle altre.

I vasi di piombo, i tubi e i canali di piombo per condurre le acque piovane offrono pure grandi pericoli. Tutte le bevande leggermente acide, il sidro, il vinello, la birra, attaccano, ossidano e possono sciogliere il piombo metallico dei tubi e dei serbatoi. Il piombo, inoltre, è attaccato dalle acque piovane, quando sono raccolte in condizioni che le rendono quasi pure come l'acqua distillata. È per questo fatto che l'acqua piovana raccolta sopra un tetto di piombo può avvelenare.

Le acque potabili dei fiumi e delle fonti che contengono anche una pic-

colissima quantità di sali in dissoluzione, specialmente di solfato e di carbonato di calce, non attaccano i vasi di piombo nei quali si conservano; tuttavia, se si sfrega con una spazzola od un corpo duro il piombo in contatto con quelle acque, il metallo viene attaccato. Sotto l'influenza dell'aria e dell'acido carbonico contenuti nel liquido, si produce dell'ossido di piombo idrato, poi del carbonato di piombo velenosi sì l'uno che l'altro.

Un giornale scientifico, la *Cronaca industriale*, pubblicava nel 1883 un articolo che crediamo dover riprodurre:

« Si sa che alcuni operai incaricati della fabbricazione della *biacca* e del *minio*, come pure i pittori di fabbriche e di carrozze ed i macinatori di colori, sono soggetti ad accidenti gravi e multipli dovuti all' *intossicazione saturnina*. Accade lo stesso alle persone impiegate nella fabbricazione degli accumulatori elettrici, che sono obbligati a manipolare una gran quantità di materie plumbee.

« Il Consiglio d'igiene si è commosso a questo allarmante stato di cose e incaricò il dottor Armando Gautier, dell'Accademia di medicina, di indirizzargli un rapporto sopra tale argomento. In questo rapporto il dottor Gautier insiste prima d'ogni altra cosa sulle precauzioni sanitarie che devon prendere gli operai impiegati in queste diverse fabbricazioni.

« Ecco le principali di queste precauzioni: bisogna che lo sfornamento del *massicotto* e del *minio* si faccia in modo che l'operajo sia garantito contro le polveri saturnine provenienti da quest'operazione. Bisogna mettere in barili il *minio* sotto un portico appena coperto, bagnando la superficie della polvere prima di ammucchiarla nei barili stessi lavati previamente, e bagnati di dentro e di fuori. Durante il lavoro, l'operajo dovrà indossare dei camiciotti e dei grembiali destinati a preservare gli abiti dal contatto del piombo e della polvere. Quei camiciotti e grembiali verranno lasciati all'uscita dell'officina e spazzolati almeno tre volte alla settimana all'aria libera, mentre gli operai sono assenti. All'uscita dell'officina l'operajo dovrà immergere le mani in una leggera soluzione di solfuro alcalino, poi in terra di stufa o sabbia fina, dopo si risciacquerà in acqua abbondante. Si laverà il viso e la bocca. Ripulirà, per quanto è possibile, con una spugna le sue scarpe e le parti del suo vestiario consueto, che portassero tracce di carbonato di piombo o di *minio*. Dovrà essere aperta una sala di bagni, ove gli operai prenderanno bagni solforosi. Ogni settimana gli operai passeranno la visita del medico. Questi rimanderà momentaneamente dalla fabbrica tutti coloro che presentassero la più piccola striscia turchina sulle gengive, l'acidità fetida dell'alito, l'insonnia, la colica, o la paralisi al minimo grado. Ogni operajo che rifiutasse di obbedire a queste prescrizioni dovrà essere licenziato. Si laveranno con acqua abbondante una volta al mese le officine di fabbricazione della biacca e due volte al mese quelle della fabbricazione del *massicotto*, del *minio* e della *miniera arancio*.

« Per ultimo, il dottor Gautier termina chiedendo al Consiglio d'igiene:

« 1.° Che sia incaricata una commissione di compilare una istruzione pratica esposta in modo chiaro ed intelligibile anche ai meno istruiti, contenente le norme da seguirsi dai verniciatori di legnami e di carrozze, dai fabbricatori di biacca e minio, dai macinatori di colori, dai lavoranti biacca-

juoli, ecc., a fine di evitare l'intossicazione saturnina. Le quali prescrizioni sarebbero affisse in tutte le officine o cantieri.

« 2.° Che l'assistenza pubblica nell'inscrivere e ricevere i saturnini sia obbligata a darne immediatamente avviso alla prefettura di polizia, la quale farebbe al più presto possibile verificare se le misure d'igiene imposte alle fabbriche d'onde provengono quegli ammalati siano realmente messe in pratica. »

Rame (Cu = *31,5; densità;* = *8,8*). — Il *rame* è stato conosciuto e messo in opera fin dalla più remota antichità. La sua abbondanza su quasi tutti i punti del globo allo *stato nativo,* talvolta anche in masse considerevoli, il suo bel color rosso, la sua lucidezza e la sua malleabilità quasi paragonabile a quella dell'oro e dell'argento, spiegano abbastanza come esso abbia al par di questi richiamata presto l'attenzione degli uomini. In grazia della facilità colla quale si può lavorarlo col martello, a freddo e a caldo, in grazie anche della durezza che possiede, non si tardò a sostituirlo al legno, alle ossa, al corno, alle pietre dure, alle selci tagliate e lavorate, per farne delle armi e degli utensili.

Senonchè il rame presenta due gravi inconvenienti, i quali hanno obbligato a rinunciare ad impiegarlo nel suo stato di purezza: esso non si fonde che ad una temperatura elevatissima (1092°), e si solidifica pressochè istantaneamente nelle forme. Lo *stagno;* che fu scoperto quasi contemporaneamente al rame, fornì il mezzo di rimediare agli inconvenienti di questo. I popoli più antichi dell'Asia, gli Arii, prima che partissero dalla Battriana, trovarono che associando al rame una lieve quantità di stagno, si otteneva una lega assai più fusibile, più dura e che prestavasi più facilmente del rame puro al gitto nelle forme. Talchè l'invenzione di questa lega, che appo i latini portava il nome di *æs, chalcos, aurichalcos,* e che i francesi traducono indifferentemente per *airain, cuivre, bronze, laiton* (noi italiani: *rame, bronzo, ottone*), risale molto addietro nella storia delle nazioni. La dispersione delle prime tribù asiatiche la propagò nel resto dell'Oriente; come l'invasione dei Galli o Celti, del secolo XVI prima dell'èra nostra, nei paesi iberoispanici, la portò e diffuse in Europa.

Gl'Indiani conobbero pei primi, che questa lega, fragile quanto il vetro, appena colata, può essere resa malleabile e trattabile al martello, se, dopo un forte riscaldamento al rosso ciliegia, venga subitamente immersa nell'acqua fredda. Questa *tempera,* anzichè indurirla, come avviene per l'acciajo, le imparte la mollezza, malleabilità e tenacità opportuna per essere ridotta in lastre sottilissime. Ove allora la si scaldi nuovamente per lasciarla lentamente raffreddare, riacquista la pristina durezza e può sopportare senza spezzarsi grandi vibrazioni ed urti fortissimi.

Era naturale che dopo questa scoperta il *bronzo,* a sua volta surrogasse tosto la pietra, la selce ed anche il rame puro, per la fabbricazione delle armi di ogni sorta, nonchè per quelle degl'istrumenti ed utensili delle arti meccaniche. Perfin le lame di sciabole e di spada furon colate, sol che per renderle taglienti si dovette ricorrere, come per tutti gli altri strumenti di taglio, al martello di pietra levigata e dura.

Questo uso generale del bronzo durò un lunghissimo periodo appo tutti

i popoli antichi, e appo i Greci, i Romani, i Galli si mantenne per vari secoli fino all'epoca in cui avendo la metallurgia fatto grandi progressi, potè fornire il *ferro* in tanta quantità ed a prezzi così bassi da renderlo alla sua volta il metallo usuale per eccellenza.

Il *rame* si trova in natura allo *stato nativo*, in piccoli ottaedri disseminati in mezzo alle sabbie, come in Bolivia; sia in ammassi di grande potenza, come lungo le sponde del lago Superiore, agli Stati Uniti; esiste pure allo stato di *sottossido* Cu^2O, o di *carbonato;* CuO,CO^2, come al Perù, al Chilì e nei monti Urali. I minerali di rame più abbondanti sono il solfuro di rame, Cu^2S *(calcosina)*, ed il solfuro doppio di rame e di ferro, $Cu^2S + FeS^3$ *(calcopirite* o *pirite di rame)*, che trovasi in Inghilterra, in Germania, al Messico, al Chilì, in China ed al Giappone. In Francia non vi hanno che le miniere di Chessy e di Saint-Bel, presso Lione.

I sistemi che si usano per l'estrazione del rame dalla *pirite di rame* sono parecchi.

Nel metodo inglese, più comunemente adottato, la pirite di rame, accompagnata dalla sua ganga silicosa o calcare è sottoposta ad una prima torrefazione che viene effettuata sul pavimento di un forno a riverbero (fig. 171); il solfuro di ferro, più ossidabile, si trasforma in gran parte in ossido ferrico ed in gas solforoso. Dopo la torrefazione il minerale, con un'aggiunta di silice se la sua ganga è calcare, o di calcare se la sua ganga è silicosa, è commisto a carbon fossile e scaldato in un forno a riverbero. La silice ed il calcare danno un *silicato di calcio* facilmente fusibile, nel quale il ferro viene a concentrarsi allo stato di silicato; infatti, l'ossido ferrico è ridotto dal carbone allo stato di protossido che si unisce alla silice. La scoria è allora formata di silicato doppio di calcio e di ferro fusibile, al disotto del quale si riunisce il solfuro di rame, libero della maggior parte del ferro. Per tal modo purificato, il solfuro di rame contiene 23 per 100 di metallo; nell'industria si usa dargli il nome di *matta bronzata*.

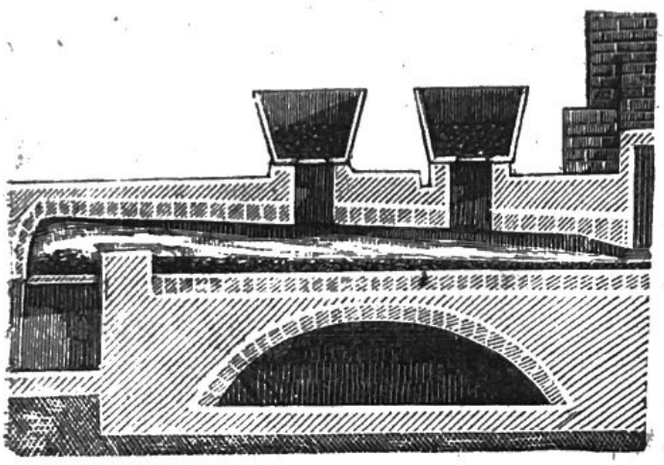


Fig. 171. — TORREFAZIONE DELLA PIRITE DI RAME.

Per torrefazione e fusione all'aria, la *matta bronzata* perde pressochè tutto il suo solfo, che si ossida, ed il prodotto di questa torrefazione, chiamata *matta bianca* contiene allora 78 per 100 di rame. Alla matta bianca si aggiungono poscia minerali di rame esenti da solfuro *(ossido* e *carbonato)* e viene torrefatta e fusa di nuovo. L'ossigeno di questi minerali ossida pressochè tutto quanto rimane di solfo, e così si ottiene il *rame bruto*.

Per raffinarlo e togliergli un po' di solfo ed alcuni metalli stranieri, lo si scalda in un forno a riverbero, in modo da ossidare una porzione del metallo. Questa porzione ossidata reagisce su quel che resta di solfuro e sui metalli stranieri che essa ossida, e si ha allora il *rame rosetta*, misto d'*ossido ramoso*. Lo si sgombra di quest'ultimo fondendolo sotto uno strato di

carbone e rimestando il bagno con una pertica di legno verde, che esala durante la combustione dei gas carbonati, al contatto dei quali le ultime tracce di ossido di rame si riducono.

Nei laboratorii, si ottiene del *rame* chimicamente puro precipitando il *solfato di rame* mediante lastre di ferro ben ripulite.

Il rame ha un color rosso, un odore ed un sapore sensibili e sgradevoli; è molto malleabile e duttile, e la sua tenacità è di un grado minore di quella del ferro.

Diventa liquido verso 1092° e cristallizza in seguito per fusione. L'aria asciutta non lo altera a freddo; al contatto dell'umidità e dell'acido carbonico, copresi di uno strato superficiale di *carbonato di rame*, chiamato spesso *verderame*, e che non vuol essere confuso coll'*acetato basico di rame*, distinto col nome di *verderame*.

Son noti gli usi a cui serve il *rame*. Se ne fanno dei lambicchi, delle caldaje ed un gran numero di utensili da cucina (1); ridotto in fogli sottili, serve al rivestimento delle navi. Ma è specialmente allo stato di *lega* che viene impiegato nelle arti e nell'industria; imperocchè il rame si presta male al gitto in forme: troppo caldo presenta delle bolle dopo il raffreddamento; se, per converso, la temperatura non è di molto superiore a quella della sua fusione, si raffredda troppo rapidamente e non riceve l'impronta della forma. Quest'ultimo viene indicato altresì coi nomi di *argentana* e di *maillechort*. Invece le leghe che esso costituisce sono più fusibili, più dure e meglio si prestano ad essere gittate in forma. Le più comuni di queste leghe sono l'*ottone* o *rame giallo*, il *bronzo* ed il *packfong*.

L'ottone è una lega di rame e di zinco che può surrogare il rame in tutte le sue applicazioni; malleabile e duttile quanto il rame puro, è più fusibile, meno alterabile e meglio si presta ad essere lavorato. Le proporzioni di zinco nell'*ottone* variano da 30 a 40 per 100 (2), secondo l'uso a cui è destinato; quando debba essere tornito vi si aggiunge un po' di piombo e di stagno. L'ottone viene applicato a moltissimi usi; se ne fanno dei fili, delle ruote d'orologio, degli utensili domestici, delle guarnizioni d'armi, degli ornamenti, delle maniglie di porte, delle serrature, ecc. Ma l'industria alla quale serve specialmente l'*ottone* è la fabbricazione degli spilli. Gli spilli sono imbiancati, vale a dire stagnati, per prevenire la formazione del verderame sulla loro superficie e per evitare l'odore sgradevole che l'*ottone* comunica alla dita. Perciò si puliscono gli spilli facendoli bollire in una soluzione di tartaro, poi si fanno bollire per un'ora buona con dell'acqua, dello stagno in granelli ed un eccesso di cremor di tartaro solido. Lo stagno, decomponendo l'acqua per la presenza del tartrato acido di potassa, dà dell'idrogeno che si sprigiona e

---

(1) Gli utensili di cucina fatti con questo metallo devono essere stagnati internamente oppure mantenuti puliti colla massima diligenza, perchè il rame in contatto delle sostanze acide, alcaline, saline o grasse degli alimenti e in presenza dell'aria, viene disciolto, e tutti i composti di rame sono velenosi; per ciò non si devono conservare i commestibili entro recipienti di rame. (GABBA.)

(2) La lega detta *tomback* contiene solo 15 per 100 di zinco ed ha color giallo d'oro; la lega contenente 1 parte di zinco e 5,5 parti di rame serve alla preparazione della falsa foglia d'oro.

Recentemente si è composta una nuova lega sostituendo al rame il ferro manganato, e il nuovo metallo fu chiamato *Delta*.

dell'ossido di stagno che si scioglie allo stato di tartrato doppio di stagno e di potassa. Lo zinco dell'ottone decomponendo allora questo sale, ne precipita lo stagno in sottile strato alla superficie dello spillo. La fabbricazione di uno spillo esige il concorso di non meno di quattordici operai, nelle mani dei quali passa successivamente, e con tutto questo il prezzo di tremila spilli non va al di là di una lira. In Europa non si consumano meno di settantacinque milioni di franchi in spilli; pressochè la metà dello zinco che passa in commercio è impiegato in questa fabbricazione.

Il *similoro*, il *crisocalo*, sono ottoni contenenti da 83 a 90 per 100 di rame, coi quali si fabbricano i giojelli falsi. Il *bronzo* è una lega di rame e di stagno in proporzioni variabili (80 a 90 per 100 di rame), che, al contrario dell'acciajo, diviene inalterabile colla tempera. Col bronzo si fabbrica una quantità di cose: campane, cimbali, statue, medaglie, ecc. (1).

Noi abbiamo indicate (*Metalloidi*, pag. 173) le modificazioni che si operano sul bronzo con una lieve aggiunta di fosforo. Il packfong è una lega composta di rame, zinco e nichel, di color bianco, poco alterabile, ed atta a ricevere una bellissima brunitura, colla quale si fabbricano bottoni, oggetti di selleria, istrumenti di fisica e la montatura di diversi istrumenti di chirurgia.

Azione fisiologica del rame. — Abbiamo già avuto occasione di dimostrare che il corpo umano contiene un certo numero di minerali; il ferro, tra gli altri, esiste nel nostro organismo in notevoli proporzioni. Si era sempre creduto finora che il rame non vi si rinvenisse che accidentalmente; ma il de Parville ci avverte che fa d'uopo mutar opinione. Infatti, nel 1875, due esperti chimici di notoria fama, Bergeron e Lhôte, hanno dimostrato che il rame esiste sempre nel corpo umano. Giova che un tal fatto sia ben conosciuto, perchè, nelle ricerche di medicina legale, l'idea di un delitto non prevalga troppo leggermente, quando si trovassero negli organi tracce di rame. Le ricerche dei due chimici si eseguirono sopra quattordici cadaveri dei quali conoscevano perfettamente l'origine. Ogni analisi è stata operata sopra una massa organica di 800 a 1000 grammi, comprendente metà del fegato ed un rene; le esperienze vennero fatte in una camera speciale dove non esisteva ombra di rame; le bilance, i fornelli a gas, robinetti, bagnimaria eran di ferro; i reagenti erano stati provati a bianco. Il rame fu precipitato allo stato di solfuro, e la dosatura venne effettuata mercè un metodo calorimetrico. In tutti i quattordici cadaveri fu rinvenuto il rame. La quantità del metallo pel fegato intiero ed i reni non si eleva oltre i due milligrammi e mezzo a tre milligrammi, e, nel maggior numero dei casi, non giunge ai due milligrammi. Bergeron e Lhôte hanno pure cercato il rame nel fegato di sei feti, ed in tutti hanno scoperto questo metallo. Il rame, che fa parte integrante dell'organismo, vi è introdotto cogli alimenti, pane, kirsch, ecc., col contatto giornaliero di oggetti di rame, moneta spicciola, ecc. Laonde, perchè un avvelenamento cuprico sia reso manifesto, fa d'uopo che la quantità di questo metallo, localizzato nei reni e nel fegato, superi almeno quattro milligrammi.

---

(1) I bronzi moderni contengono spesso anche piombo e zinco: in quelli giapponesi si trova argento e oro: il bronzo dei cannoni contiene 90 per 100 di stagno, quello da campane solo 25 per 100: le monete di bronzo italiane constano di 960 millesimi di rame e 40 millesimi di stagno.

Fig. 172. — Il vitello d'oro era un feticcio di legno rivèstito di lamine d'oro.

Dicevamo che il rame è spesso introdotto nell'organismo cogli alimenti. In un rapporto al Comitato di salubrità, Pasteur nel 1877, accennava i fatti seguenti:

« In quattordici scatole di conserve di piselli prese a caso e comperate presso i mercanti di grandi quartieri di Parigi, dieci contenevano del rame, e tal fiata fino a un diecimillesimo circa del peso totale della conserva, fatta astrazione del liquido che bagna i piselli. Se ne trova anche in quest'ultimo quando i piselli ne contengono, ma in quantità molto minore; il rame si fissa particolarmente allo stato insolubile nella materia solida dei piselli, segnatamente nella parte leguminosa, sull'involucro corticale esterno. Del resto, non è di mestieri che uno sia chimico per conoscere se una conserva di piselli contiene del rame. Pasteur, dal complesso delle sue osservazioni, ha riconosciuto che le conserve contengono sempre del rame tutte le volte che presentano anche in tenuissimo grado la tinta verde dei piselli naturali; per converso, le conserve che non ne contengono, hanno una tinta giallognola senza mistura di verde. Nello stato attuale dell'industria delle conserve alimentari, non esiste un metodo di fabbricazione che permetta di ottenere conserve di piselli dalla tinta verde senza l'aggiunta di un sale di rame. Per conseguenza, tutti i piselli conservati che si avvicinano per la tinta ai piselli freschi, sono senz'ombra di dubbio preparati col rame. Quand'anco la fisiologia riuscisse a dimostrare che il rame è meno venefico di quel che finora si suppose, sussisterebbe sempre la contravvenzione alla legge che proscrive simili falsificazioni. »

A proposito, infatti, di questa comunicazione di Pasteur, avvennero all'Accademia delle scienze alcune interessanti osservazioni. Si intavolò la questione se il rame sia o no un veleno. Gli uni han negato, o quasi, la tossicità del rame; altri l'hanno affermata, forse un po' leggermente. Il fatto si è che la questione è ancora molto buja.

È certo che l'ingestione di piccole quantità di rame non sembra determinare accidenti tossici. L'avvelenamento lento pare che non esista, nè s'incontra mai un caso, ben accertato, di colica di rame. Sotto questo rapporto gli esperimenti di Bourneville, Yvon, Robin, Rabuteau, s'accordano benissimo con quanto osservasi giornalmente negli stabilimenti industriali.

Negli operai che lavorano alla fabbricazione del rame, l'impregnazione è tale che i loro capelli, le mani e le vesti sono assolutamente verdi. Con tutto ciò nessuno di questi operai presenta i sintomi che si attribuiscono all'intossicazione per effetto del rame. Un individuo può quindi vivere in un'atmosfera carica di polvere di rame senza che la sua salute ne sia alterata in modo apprezzabile.

Ma se il rame venisse somministrato ad alte dosi, che cosa succederebbe? È qui che la questione s'imbroglia. Giusta le statistiche giudiziarie, il rame occupa il terzo grado nell'avvelenamento delittuoso, e più di cento casi di tal genere vennero giudicati in Francia, dal 1851 al 1868. Il processo Moreau è abbastanza noto; l'erborista di Saint-Denis è stato condannato per aver cagionato la morte della propria moglie con del solfato di rame. Il perito non ha detto « avvelenato; » la sua conclusione era più prudente e più scientifica. Gli accidenti sopragiunti in conseguenza delle ripetute ingestioni di

forti dosi hanno indebolito l'organismo e cagionata la morte. Si potrebbero spiegare allo stesso modo i numerosi casi di avvelenamento per rame, registrati negli *Annales d'hygiène et de médecine légale*. Checchè ne sia, l'opinione dei medici e dei fisiologi intorno alla tossicità del rame, è finora lungi dall'essere stabilita. Per mo' d'esempio, Tardieu e Roussin consideravano la dose di 60 centigrammi di solfato di rame siccome bastante a produrre un avvelenamento. Werber, d'Erlangen, Hermann di Berlino, affermano, al contrario, che per uccidere un adulto non vuolsi meno di 30 grammi di solfato di rame.

Da numerose esperienze, il dottor Galippe trae queste conclusioni:

« Tranne i casi di suicidio, l'avvelenamento acuto mediante i composti di rame non può effettuarsi che difficilmente, a motivo tanto dell'orribile sapore di essi composti, quanto delle energiche loro proprietà emetiche più che sufficienti a far evacuare il tossico. »

Finalmente Bergeron ha scritto all'Accademia delle scienze: « In una memoria coronata dall'Istituto, abbiamo detto e ripetuto che a piccole dosi i sali di rame non sono un veleno. Ma se viensi a pretendere che i sali di rame, verderame ed altri, non sono veleni, che nessuno s'è mai avvelenato, che nessuno è mai stato avvelenato col verderame, noi, appoggiati dall'esperienza, sull'osservazione dei fatti, sull'opinione unanime di tutti coloro che in Francia o all'estero si sono occupati di medicina legale, preoccupati degli interessi della giustizia e della pubblica salute, non volendo che d'ora innanzi si possa credersi autorizzati a lasciar che il verderame sia commisto agli alimenti, ad un' affermazione che crediamo pericolosa opponiamo la più assoluta smentita. »

Tali sono i fatti. Come vedesi, il nodo della questione non era troncato; eppure era assolutamente necessario che lo fosse, e non si poteva a meno di reclamare istantemente nuovi esperimenti, che del resto i chimici si occupavano a rendere decisivi. Come sempre, la scienza trovò, per l'oggetto particolare che ci occupa, una soluzione al problema. Un professore del liceo di Mont-de-Marsan, Guillemare, ha studiato il mezzo di preparare dei piselli di un verde smeraldo, senza alcuna aggiunta di rame.

I legumi conservati col metodo Appert sono assoggettati a due successive operazioni: l'imbiancamento e l'ebollizione. Per imbiancarlo, si immerge per cinque minuti circa il legume nell'acqua bollente, poi lo si tuffa rapidamente nell'acqua fredda. Per l'ebollizione, s'introduce il legume, che ha subìto l'operazione precedente, in fiaschi di vetro, o meglio in scatole di latta, e lo si assoggetta, sotto pressione, ad una temperatura di 115 gradi. Ora, la tinta verde dei legumi freschi è dovuta ad una materia particolare, alla *clorofilla*, che vien distrutta alla temperatura di 110 gradi quand'essa è in piccola quantità. Con essa se ne va la tinta verde dei legumi freschi. Nella pratica attuale, si rimedia a questo inconveniente aggiungendo all'acqua bollente un po' di solfato di rame. Ora, secondo Pasteur, in ogni pisello trovasi tanta sostanza cuprica che basta, dopo opportuno trattamento chimico, perchè un ago da cucire introdotto in ciascuno di quei piselli preparati, si copra di rame metallico per la lunghezza di 1 a 2 centimetri. Dal momento che la *clorofilla* è quella che tinge naturalmente di verde i legumi, perchè, anzichè al rame, non si ricorre alla clorofilla stessa? Tale è stata l'idea razionale del Guille-

mare. Egli ha riconosciuto che un legume, che un frutto profondamente saturo di *clorofilla*, ne conservava, dopo l'ebollizione, quanta ne bastava per presentare ancora la bella tinta verde dei legumi freschi. Per conseguenza, nell'operazione dello imbiancamento basta aggiungere all'acqua una tintura di *clorofilla*. Il legume se ne satura, ed è messo in scatola verde come fosse appena colto.

Quanto alla *tintura di clorofilla* è facile ad ottenersi. Si trattano degli spinaci o delle foglie di leguminosa con liscive di soda caustica; il liquido che ne risulta dà coll'allume una lacca di *clorofilla* che si lava accuratamente e si rende solubile mediante un fosfato alcalino e alcalino-terroso. Questo composto solubile è instabile e cede senza difficoltà la sua materia colorante al legume; non esercita azione alcuna sull'economia, e può quindi essere impiegato senza pericolo. Alla fine, non si fa che restituire ai legumi la materia colorante naturale che avevano perduta nell'ebollizione. Il problema parrebbe dunque sciolto così: non più rame, e nullameno legumi verdi. (De Parville.)

Ossidi di rame (1). — Il rame produce coll'ossigeno quattro combinazioni, tre ossidi ed un acido, la cui combinazione non è finora ben determinata. Di quegli ossidi soltanto due meritano di essere menzionati: il *sottossido di rame* (Cu^2O), che incontrasi in alcune miniere di rame, in cristalli nettissimi di color rosso vivo; sono ottaedri regolari, trasparenti, simili a rubini, e facilmente fusibili. Quest'ossido si ottiene spesso anche artificialmente; forma un idrato giallo, che assorbe rapidissimamente l'ossigeno dell'aria, e passa allo stato di protossido. L'ossido anidro ottenuto artificialmente è polverulento, rosso ed inalterabile all'aria. Se lo si scioglie negli acidi, cangiasi immediatamente in protossido per produrre dei sali. È adoperato per colorare i vetri in rosso rubino.

Il *protossido di rame* (CuO) s'incontra alla superficie di alcune miniere di rame, sotto forma di piccoli ammassi o di intonaco granelloso, terroso, nero, oltremodo friabile; è chiamato *melaconiso*. L'ossido anidro, ottenuto artificialmente, è in polvere di un bel nero, decomponibile al calor rosso. Tutti i corpi combustibili gli tolgono facilmente il suo ossigeno; e perciò serve con molto vantaggio nell'analisi dei corpi organici per dosare il loro idrogeno ed il loro carbonio sotto le forme d'acqua e di acido carbonico.

Esso forma coll'acqua un idrato azzurro gelatinoso che resta sospeso nell'acqua, e che ha poca stabilità; si decompone sotto l'acqua alla temperatura dell'ebollizione; l'ossido anidro si deposita allora rapidamente. È adoperato come colore per le carte da tappezzare; ma asciugandosi, il suo colore si altera quando è solo: perciò vi si aggiungono degli ossidi idrati che conservano la loro acqua, come la calce e l'allumina, con della gelatina o dell'albumina. Allo stato di idrato, assorbe facilmente l'acido carbonico dell'aria, e prende allora una tinta verdastra.

È un po' solubile nell'ammoniaca; tuttavia, quando sia perfettamente la-

(1) Il rame forma due serie di combinazioni dette *cuprose* o *cupriche* o *rameose* e *rameiche;* nelle combinazioni cupriche il rame è bivalente. I composti cuprici sono molto più stabili dei corrispondenti composti cuprosi; tutti i sali di rame comunemente usati sono cuprici. (GABBA.)

vato, non vi si discioglie, giacchè il liquido resta incoloro; ma se vi si aggiunge una piccola quantità di un sale ammoniacale qualunque, si scioglie all'istante e produce una soluzione d'un turchino così intenso che difficilmente la luce vi passa a traverso: da ciò se ne trae la conseguenza che, in questo liquido, chiamato *acqua celeste*, non è l'ossido che è in soluzione, bensì un sottosale, o piuttosto un sale doppio ammoniacale. L'ossido di rame sciolto nell'ammoniaca non è ridotto dal ferro; non si scioglie nella potassa e nella soda caustica per via umida, a meno che vi si aggiungano materie organiche; questa soluzione è azzurra o porporina. L'ossido idrato si scioglie nei carbonati e bicarbonati alcalini; le soluzioni sono turchine e possono cristallizzarsi.

Gli acidi sciolgono facilmente quest'ossido anidro o idrato. Fuso nelle materie vetrose, le colora di verde o di turchino. Il *protossido di rame* impiegasi per colorare il vetro e gli smalti di verde o di turchino. I Romani preparavano a questo modo il loro color turchino; il vetro veniva macinato e adoperato come si fa per l'azzurro e gli altri colori vetrificati.

Solfuri, cloruri di rame. — Il *sottosolfuro* (Cu^2S) è grigio nerastro, ha la lucentezza metallica, si fonde più facilmente del rame e prende col raffreddamento una tessitura cristallina. Esiste in natura sotto il nome di *calcosina*. La sua densità è 5,7; si fonde con facilità al cannello e manda un odore di acido solforoso.

Il *solfuro* (CuS) è una polvere nera che copre diversi minerali e che non s'incontra che nel cratere del Vesuvio.

I mineralogisti sotto la denominazione di *piriti di rame* comprendono delle combinazioni di sottosolfuro di rame e di sesquisolfuro di ferro in diverse proporzioni, e sotto i nomi di *bournonite*, *endellione* (1), dei solfuri multipli che contengono piombo, antimonio e rame.

Il *sottocloruro di rame* (Cu^2Cl) è una polvere cristallina pressochè insolubile nell'acqua pura, ma solubile nell'acido cloridrico concentrato o nell'ammoniaca. Queste soluzioni assorbono rapidamente l'ossigeno dell'aria, colorandosi la prima di verde pel cloruro di rame, la seconda di turchino per l'ossido. Esse assorbono rapidamente anche l'*ossido di carbonio* e l'*acetilene*, e servono a riconoscere quei gas in una mescolanza.

Il *cloruro di rame* ($CuCl+2HO$), adoperato in medicina per la cura dell'epilessia, delle ulceri veneree, sotto il nome di *liquore di Köchlin*, presentasi sotto forma di cristalli verdi, solubili nell'acqua e nell'alcool. Coll'ossido di rame idrato, forma un ossicloruro, $CuCl+5CuO,HO$ *(atacamite)* che oggidì riproducesi artificialmente.

Carbonati di rame. — La *malachite* è un *idrocarbonato di rame;* è un minerale di un bel verde, che cristallizza in prismi romboidali dritti; non pertanto, allo stato naturale, raramente lo si trova così; è per lo più in monticelli ed a strati sovraposti. La *malachite* è specialmente estratta nei monti Urali. Quando è in masse abbastanza grandi, se ne fanno de' piccoli oggetti d'arte, la si riduce in fogli e serve a far impiallacciature per tavoli

(1) Probabilmente l'autore sotto la denominazione di *endellione* intende menzionare le altre due specie di *rame grigio*, chiamate dai mineralogisti *polibasite* e *panabasio*.

ed altri mobili diversi che sono allora di una bellezza straordinaria. Macinata con dell'olio si usa in pittura sotto il nome di *verde minerale*.

L'*azzurrite* denominata anche *blu di montagna*, *blu minerale*, è un altro idrocarbonato; trovasi più sovente cristallizzato del carbonato verde, ha un colore azzurro bellissimo, ed è molto trasparente.

Solfato di rame (CuO,SO^3+5HO). — Il *solfato di rame* è conosciuto da lungo tempo in commercio sotto il nome di *copparosa turchina*, *vitriolo blu*, *vitriolo di Cipro*. È uno dei sali più importanti che produca il rame. Si trova spesso naturale nelle cave di pirite cuprosa, in crosta concrezionata e in cristalli. Questo sale è solubilissimo, e dà, per evaporazione spontanea, cristalli di un bel turchino zaffiro, che sono isomorfi col solfato di ferro. La sua solubilità è più grande a caldo che a freddo.

Questo sale preparasi nelle arti in quantità molto grande: se ne fa notevole consumo per la fabbricazione di alcuni colori, come il *verde di Scheele*, le *ceneri turchine;* si adopra parimenti per le tinture in nero della seta o della lana; entra pure nella fabbricazione dell'inchiostro comune, in quella operazione che si fa subire al frumento prima di seminarlo bagnandolo con acqua di calce, ed in medicina come escarotico. Venne usato con felice successo contro il crup; per le ulceri, serve a preparare una pasta caustica che spalmasi sopra del cerotto o sopra un pezzo di tela per applicarlo sull' ulcera, mescolandolo, dopo averlo ridotto in sottilissima polvere, con del rosso d'uovo, tanto che basti a dargli consistenza. Si somministra altresì per la cura del ballo di San Vito, il *piétain* degli animali (Guy).

Il *solfato di rame* viene altresì impiegato in un' operazione che ha per iscopo di render duri e solidi i legnami teneri e suscettibili di conservarsi a lungo quanto la quercia. La società delle strade ferrate del Mezzodì ha eretto a Labouheyre, nel dipartimento delle Lande, una officina d' injezione dei legni di pino, la quale, in dieci anni, ha preparato più di un milione e mezzo di traversine, quarantamila pali telegrafici, ecc., ecc.; e questa, fra le officine a tale scopo create dalle società di strade ferrate, è una delle minime.

Il processo consiste nel forzare l' acqua, solfatata nella proporzione di 2 chilogrammi di solfato di rame per 100 litri d'acqua, e scaldata da 40 a 45° centigr., ad entrare nei pori del legno mediante il vuoto e la pressione. Carrette apposite portano od introducono un carico di pezzi di legno in un gran cilindro della lunghezza di $11^m,50$, e del diametro di $1^m,50$. Una locomobile, della forza di 10 a 12 cavalli, injetta dapprima una corrente di vapore a traverso i legni durante 15 minuti, per scaldarli e dilatarne i tessuti. Si fa in seguito passare una corrente di acqua fredda per mezzo di un condensatore che la locomobile mette in azione, poi si fa il vuoto; lo si mantiene per 15 minuti alla pressione di 0,09 a 0,10 di mercurio. Per ultimo, si apre il robinetto d'injezione della soluzione di solfato di rame, portando, mediante la pompa premente, la pressione di quel liquido fino a 10 atmosfere per la durata di 30 minuti; e l'operazione è terminata.

Son vari i metodi che s'impiegano per la preparazione del *solfato di rame*. Se ne ottengono delle ragguardevoli quantità nell'operazione dell'affinatura, decomponendo il *solfato d'argento* per mezzo del rame. La torrefazione delle piriti di rame ne produce grandi quantità; ma non è mai puro. Lo si pre-

para anche scaldando fino al rosso cupo, nei forni a riverbero, dei fogli di rame provenienti dal rivestimento delle navi; si projetta del solfo alla loro superficie, che si copre di *solfuro di rame*. Quando s'introduce il solfo, debbonsi chiudere tutte le porte del forno, per impedire l'accesso dell'aria: questa farebbe passare il solfo allo stato di acido solforoso, che andrebbe a perdersi nel camino. Si aprono quelle porte quando è fatta la solforazione, a fine di trasformare il solfuro in solfato, la qual cosa richiede una corrente d'aria assai viva. Durante questa operazione, una parte del solfo si perde allo stato di *acido solforoso;* il resto, che si cangia in *acido solforico*, si combina coll'*ossido di rame* prodotto dalla torrefazione del solfuro. Questo solfato sarebbe bibasico, se tutto il solfo si combinasse allo stato d'acido solforico, ma il solfato è più basico. Lo si stacca dalla sua superficie facendo bollire quei fogli in una grande quantità d'acqua, alla quale aggiungesi dell'acido solforico, che fa passare il solfato basico insolubile allo stato di solfato neutro che si scioglie: i fogli estratti dalle caldaje e lavati, sono trattati di nuovo col processo medesimo, fino a che sien ridotti troppo sottili per servire a questo modo. I residui si fondono.

CAPITOLO VII.

Oro, Argento, Mercurio, Platino, Palladio, Iridio, Rutenio, Rodio.

Oro (O = *98,2; densità = 19,5*). — Gli antichi, riferisce Girardin, ritraevano l'oro dall'India, dal paese di Sofala, sulla costa orientale dell'Africa, dall'Arabia, dal Caucaso, dalla Tracia, dalla Macedonia, dalla Spagna, ecc. Era noto assai più dell'*argento* nelle regioni australi dell'Asia, in Giudea, ecc., e se ne fabbricava ogni specie di vasi, utensili, mobili, statue. Dal *Libro dei Re* siamo informati che Salomone ricevette, in un solo anno, 666 talenti d'oro, ciò che equivale a 4 199 796 franchi della nostra moneta. Il vitello d'oro che fu abbruciato da Mosè era un feticcio di legno coperto di lastre d'oro (fig. 172 a pag. 433). Nel celebre tempio di Gerusalemme, il cui suolo, le pareti ed il tetto erano rivestiti di lastre d'oro, v'erano, oltre l'arca santa, il candelliere dei sette bracci, i dieci candelabri, gli altari, i cherubini di legno d'ulivo coperto d'oro battuto, diecimila tavole d'oro cariche di centomila vasi diversi, parimenti d'oro. Nel palazzo di Salomone, detto la *Casa dei cedri del Libano*, la sala principale conteneva dugento grandi scudi d'oro battuto, composti ciascuno di seicento pezzi di metallo, ed altri trecento fabbricati allo stesso modo, ma di minori dimensioni. Finalmente, tutte le coppe o tazze e tutti gli utensili del palazzo erano d'oro puro.

L'oro divenne presto il segno rappresentativo per eccellenza del valore delle cose; tuttavia soltanto sotto Dario re dei Medi, dal 560 a 530 prima dell'èra nostra, esso fu ridotto a moneta, e soltanto all'epoca di Filippo di Macedonia i Greci cominciarono ad aver monete d'oro che furon conosciute

Fig. 173. — Veduta della montagna e delle miniere del Potosi.

sotto il nome di *statere* e valevano diciannove franchi. Senonchè, l'oro e l'argento, in tutte le società antiche, non erano metalli puri; venivano messi in opera quali provenivano dalla natura.

Le nazioni, incivilite ad un grado molto avanzato, le quali occupavano le parti dell'America scoperta nel quindicesimo secolo, facevano del pari un uso

[illegible] [illegible] [illegible] [

stravan loro il famoso *brodo d'oro,* che consisteva in un ducato cotto ventiquattr'ore con una vecchia gallina od un vecchio gallo, oppure aspergevano le loro vivande con polvere d'oro.

Nessuno può imaginarsi infatti quali e quante fossero le pozioni così dette *solari*, delle quali, malgrado il loro nome ed a motivo della viziosa loro preparazione, l'oro non faceva sempre realmente parte. Una delle più celebri era il *liquore d'oro* o le *gocce d'oro* del generale Lamotte, tanto rinomate sotto Luigi XV, che si vendevano venti franchi la goccia.

L'oro, quantunque molto diffuso nella natura, pure non vi si rinviene che in piccole quantità. Si trova allo stato nativo nelle sabbie alluvionali antiche o nelle rocce quarzose. Alle volte è commisto ad *argento*, a *palladio*, ad *iridio*, a *tellurio;* l'oro bruto della California contiene 1 per 100 di *iridio*. Vi sono pure certi fiumi le cui sabbie contengono pagliuzze d'oro; tali sono il Reno, il Rodano e la Garonna (1); ma la proporzione d'oro è così esigua, che l'estrazione non compensa la spesa. Simile estrazione è, del resto, semplicissima, poichè consiste in una semplice lavatura, basata sulla grande densità del metallo in confronto di quella delle materie terrose e siliciose che l'accompagnano.

Fig. 174. — LAVATURA DELLE SABBIE AURIFERE DEL RENO.

Questa lavatura si eseguiva fin dall'origine nelle Indie, poi in Egitto, come si vede riprodotta sulle mura dei tempii di quell'antica regione, usando gli stessi mezzi che s'adoprano ancora oggidì dai cercatori di *pagliuzze d'oro* delle sponde del Reno, dai negri dell'Africa e del Brasile, dai Cosacchi dell'Ural, dai cercatori d'oro della California e dell'Australia. Agitando le sabbie con dell'acqua in scodelle di legno o di corno, di forma ovoide, oppure facendole cadere, coll'acqua, sopra tavole inclinate coperte di pelli fornite ancora del loro pelo, o, più semplicemente ancora, di panno (fig. 174), l'oro si accumula in fondo alle scodelle o si ferma sulle pelli o sul panno.

Questo, riguardo all'oro trasportato colle sabbie dei fiumi; in quanto alla estrazione dell'oro dalle rocce quarzose, è d'uopo frantumarle e ridurle in sabbia per poter effettuarne la lavatura. Questo faticoso lavoro si fa in modo assai grossolano (fig. 175) alla Nuova Granata e nelle altre regioni dell'America del Sud. La *polvere d'oro* che si ottiene da simili lavature ritiene tuttavia poco o tanto di sabbia. La si agita perciò con sei volte il suo peso di mercurio, il quale scioglie il prezioso metallo. Si spreme poi l'amalgama isolato per separare l'eccesso di mercurio, e lo si sottomette alla distillazione

(1) In Italia, più d'ogni altro, il Ticino.

in apparecchi destinati a raccogliere i vapori mercuriali. L'oro che resta non contiene più che un po' d'argento.

In California ed in Australia, per la lavorazione delle rocce quarzose durissime, si fa uso di macchine che stritolano il minerale, lo lavano e lo amalgamano d'un sol tratto.

L'oro contiene sempre un po' d'argento, dal quale vien purificato mediante la *raffinatura*. Questa operazione si effettua trattando l'oro in vasi di platino coll'acido solforico concentrato e bollente: si produce del solfato d'argento che resta in soluzione, mentre l'oro non è intaccato. Si diluisce la soluzione con acqua, si lascia che l'oro si depositi e lo si fonde in verghe. Quanto alla soluzione di solfato d'argento, dessa è trattata con lastrine di rame, le quali precipitano tutto l'argento, passando elleno stesse allo stato di solfato di rame, che si isola per concentrazione e che vien messo in commercio.

L'*oro* puro è di un bel giallo; è il più duttile ed il più inalterabile dei metalli; col batterlo vien ridotto facilmente in fogli che hanno lo spessore di un millesimo di millimetro, e lasciano passar la luce che appar verde; 1 centigrammo di questo metallo può dare un filo della lunghezza di $32^{m},5$; grandissima è la sua tenacità. Si fonde ad una temperatura di 1200°; a questa temperatura è poco volatile; ma riscaldando di più, si riduce in vapore quanto basta perchè una lastra d'argento tenutavi qualche tempo di sopra si trovi dorata.

Di tutti i metalli, l'*oro* è quello che più si contrae solidificandosi. È facilmente intaccato dal cloro, dal bromo, dal jodio nell'acido jodidrico; coll'ajuto del calore si combina col fosforo e coll'arsenico. Gli acidi non lo sciolgono, eccettuata l'*acqua regia*. L'oro in conchiglie, di cui servonsi talvolta i pittori, si ottiene macinando i fogli d'oro battuto sopra una pietra con una piccola mola, e mescolandovi del miele per riunirlo ed agevolare l'operazione. Operata che sia la divisione, si tratta coll'acqua calda per sciogliere il miele; l'oro resta in polvere impalpabile: lo si mette allora nelle conchiglie, umettandolo con una leggiera soluzione di gomma che lo fa aderire.

L'*oro*, per essere convertito in monete ed in giojelli, dev'essere mescolato col rame, perchè allo stato puro non presenta sufficiente durezza. Le leghe d'oro adottate in Francia sono fatte nelle proporzioni seguenti:

Monete	Oro	900	Rame	100	con una tolleranza	$\frac{2}{1000}$	in più od in meno.
Medaglie . . .	»	916	»	84	»	$\frac{2}{1000}$	»
Vasellame . .	»	920	»	80	»	$\frac{5}{1000}$	»
	»	840	»	160	»	$\frac{5}{1000}$	»
	»	750	»	250	»	$\frac{5}{1000}$	»
Giojelli . . .	»	750	»	250	»	$\frac{5}{1000}$	»

L'assaggio di queste leghe si fa per *coppellazione*. Si mettono nella coppella (1) calda 5 grammi di piombo, poi un pezzo di carta contenente $0^{gr},500$ della

(1) Le coppelle sono capsule porose a pareti grosse, fabbricate con ceneri di ossa.

lega, con un peso d'argento almeno triplo di quello dell'oro contenuto nella lega (1gr,350 d'argento per 0gr,500 delle monete d'oro). Nell'occasione che parleremo della *coppellazione dell'argento*, diremo come si faccia l'operazione. Alla fine dell'esperienza, il globulo può essere raffreddato senza precauzione; giacchè la lega d'oro e d'argento non spumeggia. Il globulo passato al laminatojo e ridotto in lamina, dev'essere ricotto, rotolato a foggia di cartoccio ed introdotto in un matraccio d'assaggiatore (fig. 176) con dell'acido azotico a 22° Baumé. Dopo dieci minuti di ebollizione, si decanta il liquido e vi si sostituisce dell'acido azotico che segni 32°. Si fa nuovamente bollire, e tutto l'argento si scioglie. Si decanta e si lava con acqua distillata. Il cartoccio d'oro puro che resta non può essere maneggiato; non ha abbastanza coesione. Per dargli solidità, si riempie d'acqua il matraccio, lo si copre con un piccolo crogiuolo rovesciato e si rivolta il tutto dal sotto in su; il piccolo cartoccio scende lentamente nel crogiuolo; si ritira il matraccio, si decanta l'acqua e si scalda il crogiuolo a rosso; il cartoccio d'oro può allora esser preso colla pinzetta e pesato.

Fig. 175. — Estrazione dell'oro nell'America del Sud.

L'assaggio dei giojelli si fa sfregando l'oggetto sopra una pietra silicea nera, durissima, chiamata *pietra di paragone*. Da una parte e dall'altra della traccia metallica, lasciata dalla lega, si fa una striscia con leghe di composizione conosciuta, chiamate *paragoni*, formanti una stella a cinque punte (fig. 177) di titoli differenti, poi si passa sulle tre strisce un turacciolo di vetro impregnato di un miscuglio di 98 parti di acido azotico con 2,8 di acido cloridrico. Il rame si scioglie colorando il liquido di verde e lascia l'oro. Dal colore che prende l'acido e dallo spessore della traccia d'oro che resta sulla pietra, un assaggiatore sperimentato può riconoscere il titolo coll'approssimazione di un centesimo.

Composti dell'oro. — Dell'oro coll'ossigeno non si conoscono che due combinazioni; nè l'una nè l'altra sono basiche: la prima è un sottossido, Au^2O, e l'altra un sesquiossido, Au^2O^3, che è un vero acido. Questo *sesquiossido d'oro*, messo in presenza dell'ammoniaca, dà un precipitato giallo, chiamato *oro fulminante*, che esplode con estrema violenza a 100°; l'effetto è così istantaneo, che ove si operi su di una sottil lastra di rame, questa è traforata, e non si deve agire che sopra una piccola quantità; esplode del pari sotto l'urto del martello, al contatto dell'acido cloridrico e tal fiata anche spontaneamente.

Mercè l'aggiunta di un miscuglio di *cloruro stannoso* e di *cloruro stannico* ad una soluzione di *cloruro d'oro*, $AuCl^2$, ottiensi un precipitato rosso, chiamato *porpora di Cassio*, che ha la proprietà di colorare il vetro e lo smalto

di un magnifico rosso, e che s'impiega nella fabbricazione dei vetri rubini e per la pittura su porcellane. La *porpora di Cassio*, secondo i lavori di Debray, è una lacca formata di biossido di stagno idrato, colorato da un po' d'oro polverulento.

Oltre la doratura galvanoplastica, di cui abbiam tenuto parola nella *Fisica*, s'indorano gli oggetti con due metodi diversi. Il più antico è quello della *doratura a mercurio*. Si coprono gli oggetti ben puliti e previamente immersi nell'azotato di mercurio, con uno strato d'amalgama d'oro. I pezzi vengono poi scaldati per volatilizzare il mercurio e restano coperti di uno strato d'oro, al quale si dà lo splendore mediante la brunitura. Un tale sistema è pericoloso e produce rapidamente l'intossicazione mercuriale. Nella *doratura a umido*, o *per immersione*, s'immergono gli oggetti ben puliti in un bagno d'azotato di mercurio, poi si tuffano, dopo la lavatura, in un bagno bollente di cloruro d'oro e di carbonato di potassio, ed in questo si lasciano mezzo minuto. Questo metodo non esercita alcuna funesta conseguenza sulla salute degli operai; ma con esso non si ottiene che uno strato d'oro molto sottile.

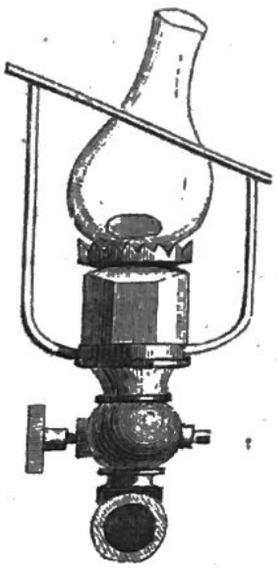


Fig. 176.
MATRACCIO DA ASSAGGI.

Argento (Ag = *108*; *densità* = *10,5*). — L'*argento* esiste in natura in differenti stati: si trova assai di frequente allo stato nativo, ora in massi ammonticchiati più o meno considerevoli, ed ora abbastanza regolarmente cristallizzato. In alcune circostanze, si presenta sotto forma di fibre più o meno contornate; ma, in generale, l'*argento nativo* è raramente puro; il più delle volte è associato con oro, rame, ferro, piombo, ecc. L'antimonio, il solfo, l'arsenico, il cloro, ecc., sono altrettanti mineralizzatori dell'argento, e cotesti minerali portano il nome di *argento antimoniale, argento solforato, arseniato*. Spesso l'argento fa parte di combinazioni assai più complicate, e nella maggior parte dei casi questi minerali non si distinguono che dai colori che presentano: laonde si ha ciò che chiamasi l'*argento rosso*, *nero*, *bianco*, ecc.

Il Perù ed il Messico possiedono miniere d'argento infinitamente più produttive di tutte quelle dell'antico continente. Le celebri montagne del Potosi (fig. 173 a pag. 441) ne contenevano di sì ricche, che i primi filoni, scoperti nel 1545, erano composti quasi intieramente d'argento; si scavavano collo scalpello. Narrasi che un Indiano, chiamato Gualpa, inseguendo un giorno la selvaggina sulle montagne, strappò, volendosi sostenere, un arboscello, le cui radici erano coperte d'un lucidissimo minerale che fu riconosciuto per argento; erano quelle le miniere del Potosi (fig. 179 a pag. 449).

Le miniere del Messico, che furono scoperte posteriormente, sono assai numerose, ed attualmente più produttive di quelle del Perù. Le miniere d'argento di Spagna, coltivate da tempi remotissimi, e di cui in passato se ne contavano molte, sono state ridotte ad un piccolissimo numero dopo la scoperta dell'America. La Germania novera alcune importanti miniere d'argento. In Francia le principali sono situate nei dipartimenti dell'Isère. La miniera di Konisberg in Norvegia è fra le più notevoli, sì per la sua ricchezza, come per la singolarità del suo sito. Potenti filoni, che hanno perfino lo spessore

di un metro, traversano qua e là, per una certa estensione, il terreno, che è fornito di banchi pressochè verticali e spesso fra loro paralleli. A Sainte-Marie-les-Mines, in Alsazia, furono rinvenute in una terra grassa masse di questo metallo nativo, del peso di 29 chilogrammi.

L'*argento* entra in fusione ad una temperatura valutata 1000° circa; è pochissimo volatile, con tutto ciò, ove sia tenuto qualche tempo in fusione nei fornelli delle coppelle, emette vapori e perde alquanto del suo peso. Ad una temperatura eccessivamente elevata, qual è quella che producesi col cannello a gas ossigeno, la volatilizzazione è totale, ed i vapori prodotti ardono con scoppio. L'acqua non viene decomposta dall'argento a nessuna temperatura; cotesto metallo è inalterabile, sia all'aria asciutta, sia all'aria umida. Quando sia perfettamente puro, può perfino assorbire l'ossigeno, senza che avvenga combinazione: tra i corpi semplici il solfo ed il cloro sono quelli che hanno maggiore affinità per l'argento; esso agisce sopra un gran numero di composti solforati e clorati, ai quali toglie l'uno o l'altro di quegli elementi. Quando è a contatto coll'*idrogeno solforato,* perde il suo splendore: questo gas produce allora un *solfuro d'argento,* il quale è di color nero. Quest'effetto si nota specialmente nell'argenteria che è esposta alle emanazioni delle cloache; i cucchiai d'argento si offuscano anche a contatto delle uova o di altri alimenti contenenti solfo. Per rendere a cotesti utensili il primiero splendore, basta fregarli con un po' d'olio, o di creta o di rosso d'Inghilterra, od anche con una tela fina imbevuta d'ammoniaca: se la tinta nera persiste, il meglio si è di tuffarli un istante nell'*acido cloridrico* bollente od in una soluzione di *camaleonte minerale.*

Fig. 177. — PARAGONE.

I metodi che s'impiegano per estrarre l'argento variano stranamente tra loro. Dal 1545 al 1571, i minerali d'argento al Potosi non furono trattati che per fondita. I *conquistadores* spagnuoli, le cui cognizioni erano puramente militari, non sapevano dirigere manipolazioni metallurgiche. Non riuscirono a fondere il minerale per mezzo di mantici; essi adottarono il metodo bizzarro che usavano gl'indigeni nelle miniere vicine a Pasco, che erano state lavorate a profitto dell'inca lungo tempo prima della conquista. Sulle montagne che circondano la città di Potosi, su tutti quei punti dove il vento soffiava impetuosamente, si stabilirono dei fornelli portatili chiamati *huayres.* Questi fornelli non erano altro che tubi cilindrici d'argilla, molto larghi e muniti d'un gran numero di fori. Gl'Indiani vi gettavano, strato a strato, del minerale d'argento, della galena e del carbone; la corrente d'aria che penetrava dai fori vivificava la fiamma e le dava una grande intensità. I primi viaggiatori che hanno visitato le Cordigliere parlano tutti con entusiasmo dell'impressione che in essi aveva prodotto la vista di seimila e più fuochi che illuminavano la vetta delle montagne di Potosi. Le masse argentifere ottenute venivano rifuse nelle capanne degl'Indiani, servendosi dell'antico processo che consiste a far soffiare nel fuoco da dieci a dodici persone alla volta, a traverso tubi di rame, della lunghezza di uno o due metri, aventi alla loro estremità inferiore un piccolissimo pertugio.

I minerali oggidì lavorati sono il *solfuro,* il *solfo-antimoniuro* ed il *cloruro.*

Si trova altresì l'argento misto ai minerali di rame e di piombo, e se ne estrae una rilevante quantità di piombo argentifero. Due sono i principali metodi usitati per trarlo da' suoi minerali: e sono il *metodo sassone* o di *Freyberg,* ed il *metodo americano.*

A Freyberg, si tratta un minerale che contiene del solfuro di ferro, del solfuro di rame e del solfuro d'argento. Dopo essere stato ridotto in polvere, il minerale è mescolato con 10 per 100 di cloruro di sodio ed assoggettato alla torrefazione in un forno a riverbero. Mediante la combustione all'aria, i solfuri si convertono in solfati che reagiscono sul cloruro di sodio, danno del solfato di sodio, del cloruro di rame, del cloruro di ferro e del cloruro d'argento. Dopo questa torrefazione, il minerale è passato al crivello, ridotto in polvere ed introdotto con dell'acqua e delle lastre di ferro battuto in grandi botti giranti intorno ad un asse centrale.

Dopo un'ora di rotazione, si versa del mercurio nelle botti che si fanno nuovamente girare. Nella prima fase dell'operazione, il ferro decompone il cloruro d'argento, dà del cloruro di ferro e mette in libertà il metallo prezioso. Ma questo è disseminato nella massa, ed è per ritenerlo che si agita il tutto col mercurio, col quale l'argento si combina. Si estrae il mercurio, e lo si filtra sopra tele; l'eccesso di mercurio liquido passa, e resta sulla tela un amalgama solido, contenente 17 a 18 per 100 d'argento. Si sottomette allora quest'amalgama alla distillazione. L'apparecchio che serve a quest'uopo (fig. 178) consiste in una specie di treppiede *a*, che sostiene un'asta sulla quale sono infilate, a differenti altezze, 5 o 6 coppe di ferro battuto *b*, di diametro sempre decrescente; in queste coppe collocansi delle palle d'amalgama, quante ve ne posson capire; il treppiede è nel centro di una vaschetta di ghisa *c*, contornata da una robusta cassa di legno *d*, nella quale è mantenuta una corrente d'acqua fredda. Guarnito che sia il treppiede, si abbassa, per mezzo di una catena *g*, una gran campana conica *e* che lo copre per intero e s'immerge nella vaschetta; essa traversa un disco di ghisa forato nel mezzo *ff*, che forma il focolare del fornello. Gli è infatti su questo disco e intorno alla parte media e superiore della campana, che si fa un fuoco di torba, in modo da riscaldarla a rosso; il mercurio dell'amalgama si riduce allora in vapori, e va a condensarsi nella parte bassa e raffreddata della vaschetta. Verso la fine della distillazione, che dura da sette ad otto ore, si fa un violento fuoco alimentato col carbone.

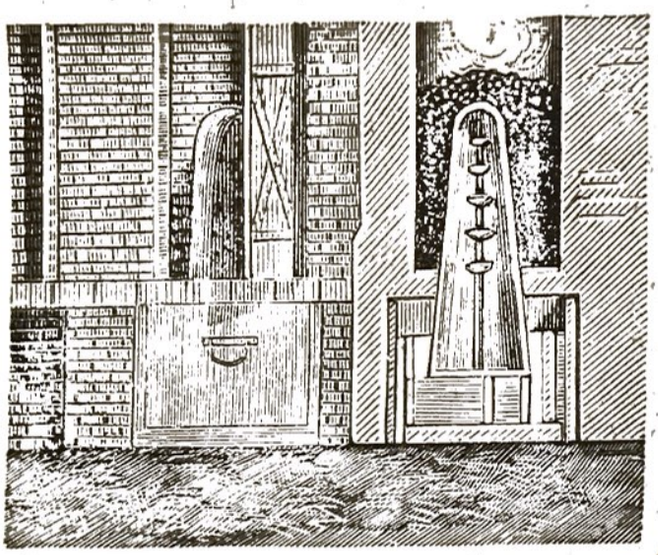


Fig. 178.
DISTILLAZIONE DELL'AMALGAMA D'ARGENTO A FREYBERG.

L'*argento* rimane sulle coppe, sotto la forma di grappoli porosi; ritiene tuttavia 28 per 100 di rame e 3 per 100 di piombo, nichel, arsenico, antimonio e mercurio. Lo si purifica con tre fusioni successive al contatto dell'aria, lo

che ossida e trasforma in scorie i metalli estranei. Così è ridotto a non contenere più che il 25 per 100 di rame; ed allora è al titolo di 750 millesimi. In questo stato vien consegnato alle zecche.

Nel metodo americano usato al Messico sino dal 1557, si frantuma il mi-

Fig. 179. — Un Indiano strappò un arboscello le cui radici erano coperte di un minerale.

nerale, addizionato di *sal marino* e di *magistrale* (nome che si dà al *solfato di rame* impuro proveniente dalla calcinazione del solfuro doppio di rame e di ferro); si miscela il tutto aggiungendovi reiteratamente del mercurio, e, per ottenere una mescola intima, la massa si fa calpestare da cavalli per parecchi giorni. In cotesta operazione avvengono fenomeni chimici complessi.

Il solfato di rame ed il sal marino danno prima di tutto, mercè una doppia decomposizione, del solfato di soda e del bicloruro di rame:

$$CuO,SO^3 + NaCl = NaO,SO^3 + CuCl.$$

Il *bicloruro di rame* prodotto reagisce a sua volta sul solfuro d'argento e dà origine a cloruro d'argento e a solfuro di rame:

$$CuCl + AgS = AgCl + CuS.$$

Il *cloruro d'argento* si scioglie man mano che si forma nel sale marino in eccesso, ed allora è intaccato dal mercurio; si forma perciò del *protocloruro di mercurio* e dell'argento metallico; quest'ultimo s'amalgama col resto de mercurio:

$$AgCl + n\,Hg = Hg^2Cl + (Ag,n\,Hg).$$

Nel metodo americano una parte del mercurio impiegato passa in tal modo allo stato di protocloruro, e questa è la ragione per la quale in questo metodo si verifica una perdita sì ragguardevole di mercurio, perdita che Humboldt, al principio di questo secolo, faceva ascendere a 25 mila quintali di mercurio all'anno (1).

La *galena* o *solfuro* di piombo è spesso commista a piccole quantità di *solfuro d'argento*; il piombo metallico fornito da questa galena contiene perciò dell'argento che torna vantaggioso estrarre allorchè la proporzione salga ad 1 cinquemillesimo, vale a dire ad 1 grammo per 5 chilogrammi.

La separazione di questo argento dal piombo argentifero si fa per *coppellazione,* operazione basata: 1.° sulla proprietà dell'argento che scaldato e mantenuto in fusione non si ossida all'aria, mentre gli altri metalli, e segnatamente il rame, a quella temperatura si ossidano; 2.° sul fatto che il piombo, combinandosi coll'ossigeno dell'aria, dà un ossido *(litargirio)*, fusibile, che penetra per imbibizione nelle terre porose, sciogliendo e traendo seco l'ossido di rame, infusibile alla temperatura alla quale si opera.

Per fare una coppellazione, impiegasi un forno a riverbero (fig. 180), nel mezzo del quale trovasi un mezzo cilindro o *muffola* di terra refrattaria,

---

(1) Al Perù e nella maggior parte dei distretti metalliferi dell'America spagnuola, gli operai che lavorano nelle miniere non ricevono un salario fisso; ma lor si promette di portar via, terminate che abbiano le lor dodici ore di lavoro, un *capacho* pieno del minerale che è ammonticchiato dinanzi alla porta della miniera (circa 15 chilogrammi di frantumi). Questo modo di pagamento dà luogo ad un sistema di scambio di cui non si trova esempio in nessun altro luogo. L'indiano od il meticcio, alla fine della sua giornata, porta alla taverna il suo grembiale ricolmo di pietre. Là beve dell'acquavite, della *chica,* mangia una *chupe,* mastica della *coca,* fuma il suo sigaro e paga in pezzi di pietra. Lo stesso fa dovunque gli abbisogni qualche cosa, vesti, legna, carbone, ecc. (fig. 182 a pag. 457). Ogni mercante, uomo o donna che sia, è dunque obbligato a comprendere nelle necessità del suo mestiere la cognizione dei minerali d'argento, studio lungo e che richiede un occhio ben esercitato; poichè spesso, a prima giunta, nulla distingue la pietra più o meno ricca di argento da quella che non ne contien punto. Nulla di più comune che vedere una venditrice di pesce, seduta sulla porta della sua bottega, mentre sorveglia lo spaccio della sua merce, stritolare del minerale, ridurlo in polvere, poi impastarlo con del mercurio, lavarlo, abbruciarlo, e finalmente metterlo allo stato di verga. (Conte di Sartigues, *Viaggio nell'America del Sud.*)

chiuso ad un' estremità e fornito di fessure orizzontali lungo le sue pareti. L' aria della muffola attirata verso il focolare a traverso quelle fessure, si rinnova continuamente. Quando la muffola è portata al rosso, vi si depone la *coppella*, poi in questa coppella si mette del piombo. Non sì tosto è fuso il piombo, vi si aggiunge la lega, chiusa in un pezzo di carta, che, carbonizzandosi, riduce l' ossido formato alla superficie del piombo, e permette a questo metallo di combinarsi coll' argento e col rame. La lega ternaria fusa trovasi sottomessa all'azione della corrente d'aria che traversa la muffola. Il piombo ed il rame si ossidano e formano alla superficie del bottone metallico una pellicola mobile che si rinnova man mano che essa infiltrasi nella coppella. Terminata l'ossidazione del piombo, la pellicola più non rinnovan-

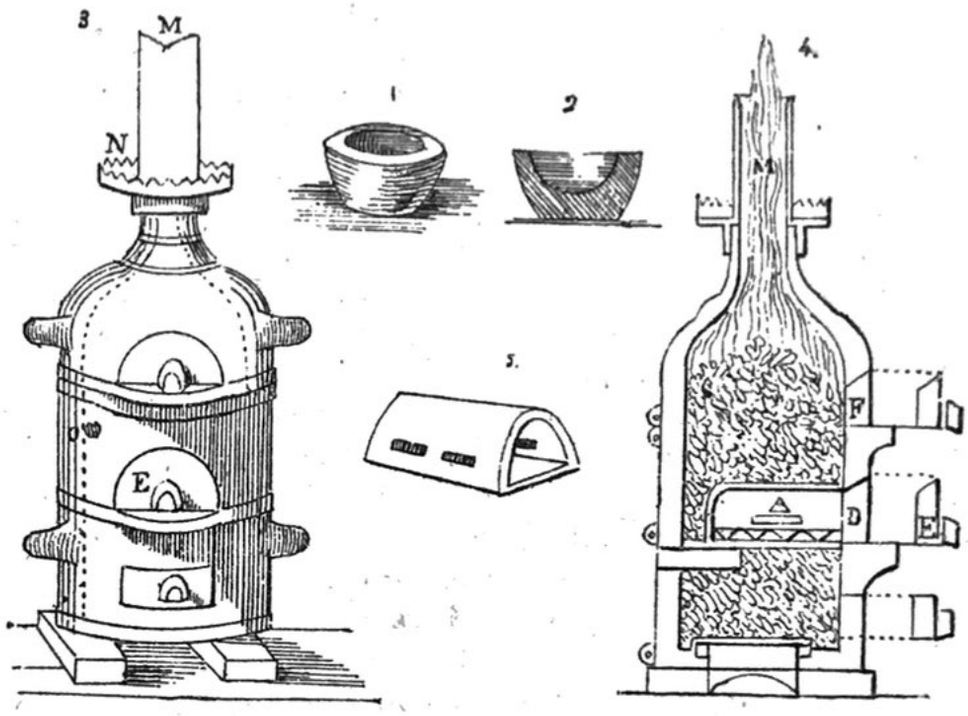


Fig. 180. — FORNELLO DA COPPELLARE.

1. Coppella. — 2. Sezione verticale della coppella. — 3 e 4. Fornello di coppellazione e sua sezione: *A*, muffola la cui apertura corrisponde esattamente a quella del fornello *D*. *M*, tubo di lamiera il quale rende più attiva l'aspirazione dell'aria. *F*, apertura dalla quale si introduce il combustibile. *E*, porticina che chiude l' apertura *D*. *N*, galleria per asciugare le muffole. — 5. Muffola.

dosi scema di spessore e presenta la colorazione delle lastre sottili; poi questa pellicola lacerandosi repentinamente, lascia allo scoperto il bottone d'argento metallico, che appare splendentissimo a motivo che il calore svolto dall'ossidazione del piombo e del rame ha elevato la sua temperatura molto al di sopra di quella della muffola; è il fenomeno del *lampo*. Il bottone ritornando alla temperatura del fornello, cessa presto d'essere splendente; si appressa la coppella all'apertura della muffola, affinchè il raffreddamento sia lento e per conseguenza non produca quel repentino svolgimento che determina spesso la projezione di un po' di metallo che forma un fungo alla superficie del bottone metallico. Solidificato il bottone lo si stacca dalla coppella e lo si pesa: la differenza fra il suo peso e quello della lega dà il rame.

Nei laboratori ottiensi l'argento puro sciogliendo l'argento delle monete nell'acido azotico: precipitando la soluzione col sale marino, raccogliendo,

lavando e disseccando il precipitato di *cloruro d'argento*, e fondendo allora questo al rosso vivo con del carbone e della creta:

$$2AgCl + CO^3Ca + C = CO^2 + CO + CaCl^2 + 2Ag.$$

L'argento si riunisce in fondo al crogiuolo, che si spezza dopo che siasi raffreddato.

Composti d'argento. — L'argento forma tre combinazioni coll'ossigeno: un *sottossido*, Ag^2O; un *protossido*, AgO, e un *biossido*, AgO^2. Il *protossido* è il solo che abbia qualche importanza. È un corpo di color verde nerastro quando è secco; idrato è quasi nero: per disseccarlo è d'uopo metterlo nel vuoto. È poco stabile quando è libero, poichè si decompone sotto l'azione della luce solare, e divien nero svolgendo un po' di ossigeno; il calore lo decompone facilmente mettendo in libertà tutto l'ossigeno; non resta che l'argento metallico. Allo stato di idrato, è un po' solubile nell'acqua pura, che riconduce al turchino la carta di tornasole arrossata; è infatti una delle più energiche basi, che può produrre sali perfettamente neutri; non si scioglie nelle soluzioni alcaline, colle quali non forma combinazioni, tranne che coll'ammoniaca, che lo cangia in un composto nero, polverulento, che scoppia con estrema violenza al minimo contatto o alla minima elevazione di temperatura: è l'*argento fulminante*. Il *protossido d'argento* si ottiene trattando una soluzione di nitrato d'argento con della potassa caustica perfettamente pura ed in eccesso, se questo alcali non contiene carbonato; ma siccome queste soluzioni assorbono facilmente l'acido carbonico dell'aria, l'ossido puro ottiensi più sicuramente versando il nitrato d'argento nella soluzione alcalina, in guisa da lasciare questa in eccesso; il poco acido carbonico che essa ha potuto assorbire resta così combinato coll'eccesso di potassa o di soda. Questo ossido è impiegato per colorare il vetro e gli smalti ai quali imparte un color giallo; e con esso si prepara un colore vetroso, per dipingere sopra smalto, fondendo 15 parti di litargirio, 5 di flint-glass in polvere, umettata con la soluzione di 1 parte d'argento nell'acido nitrico; si mescola il tutto, si dissecca, poi si fa fondere in un crogiuolo; si cola nell'acqua per ridurre con bastante facilità in una polvere che serve a dipingere su smalto. Fusa che sia questa pittura, viene esposta al fumo di materie vegetali accese, fumo che fa comparire un bel color giallo.

Il solfo e l'argento si combinano direttamente sotto l'influenza del calore. Il *solfuro*, AgS, esiste in natura in ottaedri regolari ed allo stato di solfuro doppio. La sua densità è 7,2. Si trasforma con una torrefazione moderata in *solfato d'argento;* il *protocloruro di rame* lo cangia in *cloruro d'argento,* dando del *solfuro di rame*. Esso producesi ancora per l'azione dell'*acido solfidrico* sui sali d'argento o sull'argento metallico, in presenza dell'umidità. Il vasellame d'argento s'annerisce al contatto prolungato delle uova o della senape, che contengono solfo.

Il *nitrato d'argento*, AgO,NO^5, può ottenersi perfettamente neutro, mediante la fusione dei cristalli che si formano quando si fa una soluzione concentrata d'argento nell'acido nitrico; questi cristalli hanno sempre una reazione acida e si ottengono facilmente. Il nitrato fuso è neutro, per converso,

cristallizza con somma difficoltà; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Si fonde prima del calor rosso senza decomporsi, e può essere colato in forme di ferro, per ridurlo in bacchette che servono a cauterizzare, sotto il nome di *pietra infernale*.

Col raffreddamento, il sale fuso si unisce in massa cristallina. Quando lo si scalda al rosso cupo, l'acido nitrico si decompone in ossigeno che si svolge, in acido nitroso, il quale resta combinato coll'ossido d'argento. Ad una temperatura più elevata, l'acido e l'ossido sono decomposti; non resta che dell'argento metallico.

Il *nitrato d'argento* è rapidamente annerito dai raggi solari, specialmente quando trovasi a contatto con materie organiche; alcuni chimici credono anzi che un tale effetto sia dovuto soltanto alla presenza di codeste materie; annerisce fortemente la pelle; questa macchia non può togliersi se non mediante una soluzione di iposolfito o di cianuro alcalino: agisce allo stesso modo sulle materie tessili.

Siccome la marca prodotta in tal modo non può togliersi che mediante questi due reagenti, si adopera con vantaggio per marcare la biancheria. Quest'operazione è semplicissima: si inumidisce la parte sulla quale vuolsi scrivere con una debole soluzione di carbonato di potassa o di soda o con amido, od anche con colla di Fiandra stemperata con quei carbonati, e si passa poi un ferro da stirare un po' caldo per asciugare e lisciare il posto sul quale scrivesi con una penna non metallica, intinta in una soluzione di *nitrato d'argento*, che si può inspessire con alquanta gomma. Si prepara anche un inchiostro somigliante che s'impiega da solo.

Ecco le proporzioni di questi due preparati.

Il liquore alcalino può ottenersi sciogliendo 2 grammi di colla di Fiandra e 16 grammi di carbonato di soda cristallizzato e puro in 100 grammi di acqua; la soluzione di nitrato d'argento è fatta con 1 grammo di nitrato d'argento cristallizzato, 5 grammi di gomma arabica in polvere e 8 grammi d'acqua. Per fare l'inchiostro che serve direttamente si impiegano le dosi seguenti:

Nitrato d'argento cristallizzato.	13 grammi
Carbonato di soda cristallizzato	10 »
Polvere di gomma arabica	12 »
Ammoniaca.	30 »
Acqua.	33 »

Quest'inchiostro vuol essere conservato in una boccetta ben turata e riparata dalla luce. Per marcare si fa uso di un sigillo di legno, i cui caratteri sieno in rilievo.

Questa proprietà del *nitrato d'argento* di colorar di nero le sostanze organiche lo fa servire a tingere i capelli e la barba; ma siccome la tintura per tal modo ottenuta altererebbe i peli, si tratta poi con un solfuro alcalino; allora è il solfuro d'argento che colora, e non l'argento ridotto dall'azione della materia organica.

Il nitrato d'argento, secondo Berzelius, possiede la proprietà di impedire

che l'acqua si corrompa, quand'anche se ne sciolga soltanto $\frac{1}{12\,000}$. È possibile che questo sale agisca assorbendo l'acido solfidrico che si produce; ma in tal caso una dose così debole dovrebbe essere insufficiente: in qualunque modo agisca, il fatto è abbastanza interessante, e potrebbe essere impiegato a bordo delle navi che imbarcano la loro acqua nelle botti. Servendosi di questo processo, è d'uopo aggiungere all'acqua una quantità di sal marino, in proporzione con quella del nitrato disciolto, e lasciar depositare il cloruro prima di usarne.

Il *nitrato d'argento* è impiegato in medicina per uso interno e per uso esterno. Fu esperimentato internamente contro l'epilessia. Se ne prepara un collirio contro le oftalmie purulente. Per la cura dei flussi intestinali si amministra per clisteri.

Il *nitrato d'argento* si prepara facilmente trattando il metallo puro coll'acido nitrico puro: ove si operi a freddo, non si svolge alcun gas; l'acido nitrico si riduce allo stato di acido nitroso che si scioglie nell'acido nitrico non decomposto e colora di verde la soluzione: l'operazione continua in tal modo fino a che la miscela si scalda; allora si svolge l'acido nitroso, ed il liquido perde il colore; col raffreddamento, il sale cristallizza in lastre *romboidali* incolori, anidre. Si può preparare il *nitrato d'argento* colla lega delle monete, che contiene del rame, talvolta un po' di ferro proveniente dai laminatoi: operata che sia la soluzione, si evapora a secco; poi si scalda al punto di far fondere il nitrato d'argento; a questa temperatura che non può decomporlo, i nitrati di rame e di ferro si decompongono, essendo gli ossidi di questi metalli basi assai meno energiche dell'ossido d'argento; fa mestieri assicurarsi della totale decomposizione di quei sali, specialmente quando il *nitrato d'argento* debb'essere usato in medicina, fosse pure allo stato di pietra infernale; poichè allora cauterizza men bene, e cagiona una irritazione che può essere pericolosa. Per assicurarsi che il nitrato di rame è perfettamente decomposto, si toglie una piccola parte della massa, la si scioglie nell'acqua distillata, e vi si aggiunge un piccolo eccesso d'ammoniaca che non deve colorarsi in turchino: si scioglie allora rapidamente a freddo; si decanta e si evapora di nuovo.

Il *nitrato d'argento* può formare due combinazioni coll'ammoniaca: una, che ha per formula AgO,NO^5+2NH^3, si ottiene sciogliendo a caldo il nitrato di argento fuso nell'ammoniaca liquida; col raffreddamento, il nuovo composto cristallizza: si deve operare al riparo della luce, ed il prodotto debb'essere conservato del pari, perchè questa lo decompone rapidamente. Quando si fa fondere questo sale in un pallone di vetro perfettamente pulito ed asciutto e si fa colare su tutta la superficie interna, l'argento metallico che si produce aderisce al vetro in pellicole scintillanti; non resta, secondo Kane, che del nitrato d'ammoniaca. L'altra combinazione, che ha per formula AgO,NO^5+3NH^3, si ottiene facendo assorbire il gas ammoniaco dal nitrato di argento fuso.

Esso forma anche col nitrato di mercurio una combinazione ad equivalenti eguali. Questo sale doppio, che ha per formula HgO,NO^5+AgO,NO^5, cristallizza in prismi; è solubile nell'acqua, senza decomposizione.

Cloruro d'argento, Ag Cl: si trova in natura sotto il nome di *argento* o *Diana cornea*: si prepara facilmente aggiungendo acido cloridrico ad una soluzione

di nitrato d'argento: il cloruro d'argento si separa allora allo stato di precipitato caseoso, bianco, che fonde a 260° convertendosi in una massa amorfa d'aspetto corneo: il cloruro d'argento è insolubile negli acidi allungati: si scioglie alquanto nel cloruro di sodio; facilmente nell'ammoniaca, nel cianuro potassico e nell'iposolfito sodico; dalla soluzione ammoniacale si separa in ottaedri regolari voluminosi: i metalli zinco, ferro, rame riducono il cloruro d'argento separandone l'argento metallico bianco e cristallino: l'idrogeno lo riduce al calor rosso separando argento e convertendosi in acido cloridrico.

Bromuro d'argento, Ag Br: si ottiene in modo analogo al cloruro, dal quale si distingue pel suo colore giallo chiaro e perchè si scioglie meno facilmente nell'ammoniaca: scaldato in una corrente di cloro il bromuro d'argento si converte in cloruro.

Joduro d'argento, Ag I: si ottiene come il bromuro e il cloruro; ha color giallo ed è insolubile nell'ammoniaca; l'acido jodidrico lo discioglie convertendolo in Ag I HI che cristallizza in scaglie lucenti: scaldato nel gas cloro o nel vapore di bromo si converte in cloruro o bromuro d'argento che trattati con acido jodidrico acquoso si convertono in joduro argentico.

Cloruro, bromuro e joduro d'argento esposti alla luce solare o ad altri raggi chimici si colorano; diventano dapprima violetti, poi neri e si cambiano, a quanto pare, in composti del tipo Ag^2X; tale proprietà dei sali d'argento congiunta all'attitudine che essi hanno di fissare l'argento suddiviso, una volta esposti alla luce, forma la base della fotografia.

Cianuro d'argento, Ag Cy: questo composto precipita sotto forma di un precipitato bianco caseoso quando si versa una soluzione di cianuro di potassio in una soluzione di cianuro d'argento: il cianuro d'argento è inalterabile alla luce; si discioglie facilmente nell'ammoniaca e nel cianuro potassico, con cui forma un composto cristallizzabile: la soluzione del cianuro argentico nel cianuro potassico serve per l'*argentatura galvanica.*

Nitrito d'argento: questo sale, che si forma coll'azione del calore sul nitrato d'argento, si ottiene più facilmente trattando con nitrito potassico una soluzione concentrata di nitrato d'argento: esso precipita allora in aghi poco solubili nell'acqua.

Solfato d'argento e *solfito d'argento.* Il solfato si ottiene sciogliendo l'argento nell'acido solforico a caldo: cristallizza in piccoli prismi rombici poco solubili nell'acqua; il solfato d'argento è isomorfo del solfato bisodico anidro.

Il solfito d'argento si ottiene allo stato di precipitato bianco caseoso, trattando la soluzione del nitrato d'argento con una soluzione d'acido solforoso; è un sale instabile; esposto alla luce annerisce.

Solfuro d'argento: si trova cristallizzato in natura e si separa sotto forma di precipitato nero, amorfo, trattando la soluzione del nitrato d'argento con acido solfidrico: è insolubile nell'acqua e nell'ammoniaca, e poco solubile nell'acido nitrico bollente: scaldato all'aria, si ossida convertendosi in solfato.

Mercurio (Hg = *100; densità a 0° = 13,596; densità a 40° = 14,4; densità del suo vapore = 6,97*). — Il *mercurio* è il solo metallo che sia liquido nelle circostanze ordinarie, e questa proprietà lo rende prezioso per la costruzione degli istrumenti di fisica e di chimica, termometri, bagni di mercurio. A motivo del suo color bianco e della sua gran mobilità, fu chiamato

gran tempo *argento vivo*. E fu specialmente su questo metallo che si esercitò la pazienza degli alchimisti. Considerandolo come uno stato imperfetto dell'oro e dell'argento, credettero che fosse cosa agevole convertirlo nell'uno o nell'altro di quei metalli, e misero ogni cosa in opera onde conseguire una tale trasformazione. Credettero pure che il mercurio fosse il principio di tutte le cose, d'onde veniva l'ipotesi del *principio mercuriale* o della *terra mercuriale*, che si trovava in tutti i corpi pesanti e volatili ad un tempo. Queste ricerche degli alchimisti fornirono loro occasione di conoscerne le principali proprietà e di scoprirne la maggior parte dei composti.

Ciò nullameno il *mercurio* è fra tutti i metalli quello di cui s'è maggiormente trascurata l'estrazione, e non sappiamo come spiegare quest'indifferenza. I giacimenti mercuriali sono tutt'altro che rari; se ne conoscono in Portogallo, in Toscana, in Austria, in Ispagna, nel Messico, nel Perù, in California, in China; ma non se ne mette a profitto che qualcuno. Le miniere d'Almaden nella Nuova Castiglia, nelle ramificazioni della Sierra Morena, sono ancora le più ricche dell'universo; benchè scavate sin dall'antichità, sembra che l'abbondanza di quelle miniere non abbia mai ad esaurirsi, e continuano a dare la metà del peso del minerale in mercurio puro. Il minerale delle miniere d'Almaden si compone principalmente di cinabro, che presentasi sotto forma di filoni. Le miniere di mercurio che possiede l'Austria, trovansi nel distretto di Idria. Esse pure sono conosciute da lunghissimo tempo, dicesi dal secolo XV in qui, e furono coltivate senza interruzione da quell'epoca sino a noi.

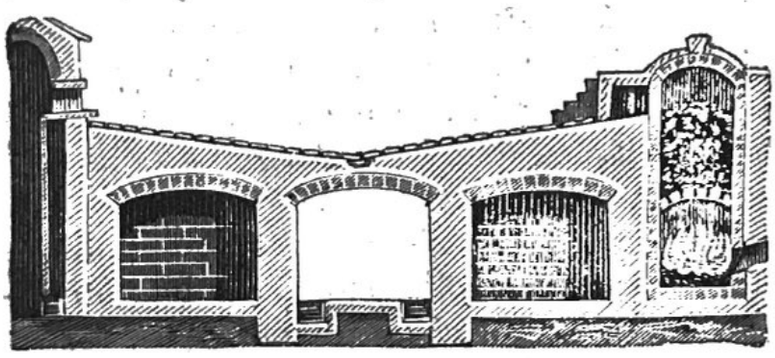


Fig. 181. — Estrazione del mercurio ad Almaden.

Ad Almaden e ad Idria, il mercurio viene estratto dal cinabro per mezzo di una semplice torrefazione. Il solfo dà, coll'ossigeno dell'aria, dell'acido solforoso, che si svolge; si condensa il vapore di mercurio: $HgS + 2O = SO^2 + Hg$. La differenza essenziale che presenta la lavorazione dell'un luogo e dell'altro consiste nella forma degli apparecchi refrigeranti dove il metallo si condensa. Ad Almaden, mettesi il solfuro di mercurio nella parte superiore di un forno (fig. 181), sotto la vôlta del quale accendonsi delle fascine. Mercè il calore e l'ossigeno dell'aria che passa dalle aperture della vôlta si produce la reazione; l'acido solforoso ed il mercurio penetrano in una serie di allunghe chiamate *aludels*, internate le une nelle altre e disposte sopra due piani inclinati in senso contrario. Il mercurio condensato nei *capitelli* si riunisce in un canaletto d'onde sgorga in un serbatojo. L'acido solforoso traendo ancor seco dei vapori mercuriali, passa in seguito in una camera ove discende fin presso al suolo, alla superficie d'una vasca piena d'acqua; il resto del mercurio vi si condensa. L'acido solforoso dopo essersi completamente raffreddato in questa camera ed avervi abbandonato presso che ogni traccia di mercurio, fugge da un camino di sfogo.

A Idria, la torrefazione si effettua sul pavimento di un forno a riverbero

(fig. 183). Il minerale, collocato dapprima in una tramoggia che sormonta il forno, è versato sul suolo di questo ove distendesi in sottile strato. La fiamma ossidante del focolare determina la formazione d'acido solforoso e di vapori di mercurio, che passano prima in un grosso cilindro metallico inclinato e raf-

Fig. 182. — L'INDIANO OD IL METICCIO BEVE L'ACQUAVITA, FUMA IL SUO SIGARO, E PAGA IN PEZZI DI PIETRA.

freddato costantemente da una pioggia fredda. Da questo cilindro, i vapori passano nelle quattro camere di condensazione, poi in un nuovo cilindro raffreddato, dove i vapori di mercurio terminano di condensarsi.

Il mercurio è opaco e dotato di un grande splendore. Si solidifica a — 40,

cristallizzando in ottaedri; solido, presenta la malleabilità del piombo. Bolle a 360°, ma emette vapori a tutte le temperature: si può accertare questo fatto tenendo al disopra della superficie del mercurio una lastrina d'oro che s'imbianca per la formazione di un sottile strato di amalgama; devesi per altro osservare che questo reagente non è abbastanza sensibile perchè si possa con esso riconoscere la formazione del vapore mercuriale a tutte le temperature. S'impiega come reagente un foglio di carta impregnato di un sale d'argento che il mercurio decompone mettendo in libertà l'argento che colora la carta in nero. Si può parimente dimostrare che il mercurio emette vapori anche quando è solido.

Il mercurio non s'altera alla temperatura ordinaria; scaldato a 350°, nell'aria o nell'ossigeno, si copre d'una pellicola rossa di *ossido mercurico*. Il solfo, il cloro, il bronzo, il jodio vi si combinano a freddo. L'acido azotico lo attacca facilmente, così come l'acido bromidrico, l'acido solforico concentrato a caldo, che dà ad un tempo dei gas solforosi. L'acido cloridrico non esercita su di esso azione veruna.

Agitato lungamente all'aria, il *mercurio* si divide e dà una polvere grigia senza splendore, in addietro usata in medicina. Macinato con della grascia, si divide colorando di grigio la massa. La mescolanza di parti eguali di grascia e di mercurio costituisce la *pomata mercuriale* o *unguento napoletano*. Il mercurio metallico serve all'estrazione dell'argento e dell'oro per amalgama; e questo è il principal suo impiego.

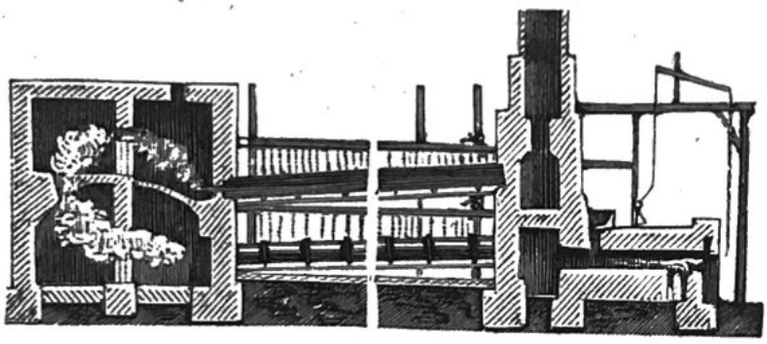


Fig. 183. — Estrazione del mercurio a Idria.

L'*amalgama di stagno* costituisce la lega usitata per la stagnatura delle lastre di vetro. Prima che si impiegasse questo amalgama di stagno, si copriva il vetro con uno strato di piombo fuso. I veri specchi non furono inventati che alla fine del secolo XIII. Prima di questa bella scoperta si usava mirarsi in piastre metalliche o nel cristallo delle fonti (fig. 184 a pag. 461). Per mettere una lastra in *istagno* si stende sopra un piano orizzontale una sottilissima foglia di stagno, la si copre di mercurio che aderisce, poi s'insinua una lastra in modo da tagliar in due lo strato di mercurio, avendo cura che non s'interponga, tra il vetro e lo stagno traccia alcuna di aria o di umidità; poi si carica la lastra con dei pesi. L'amalgama si attacca per tal modo alla parete della lastra e le comunica la proprietà di riflettere gli oggetti.

Il *mercurio* è un veleno violentissimo. Preso in forte dose, può cagionare una morte rapida; assorbito lentamente, sotto forma di vapori sparsi nell'atmosfera alla temperatura ordinaria, produce un avvelenamento cronico che manifestasi dapprima con una salivazione abbondante, *salivazione mercuriale*, poi col *tremito mercuriale*.

In una grande officina di stagnatura di lastre che occupava un locale non men spazioso che aerato, e collocato nelle condizioni più vantaggiose, il signor Merget ha potuto ultimamente verificare che, nella sala dove le lastre

ricevono lo stagno, l'atmosfera, dal pavimento al soffitto, è in ogni tempo satura di vapori mercuriali. Gli operai, che pur non vi si trattengono che quattro ore al giorno, hanno la pelle, la barba, i capelli e tutte le loro vesti fortemente impregnati di mercurio condensato.

Boussingault aveva già notato altre volte che i vegetali deperivano quando eran posti vicino ad una sottocoppa di mercurio. Si sono cercati i mezzi di assorbire cotesti vapori mercuriali, ed i Chinesi, a quanto dicesi, pervengono a sottrarre gli operai a quell'influenza tossica abbruciando del solfo nell'officina. Si studiò di imitarli, ma i gas prodotti mandavano un odore sì penetrante e disaggradevole che era difficile a sopportarsi per alcune ore di seguito. Il Merget ha proposto di surrogare il solfo col *cloruro di calce*. Alla fabbrica di specchi di Chauny dal 1868 in poi si impiega un mezzo che, dicesi, sia riuscito. Questo mezzo consiste nello spandere tutte le sere nelle officine, dopo la fine del lavoro, mezzo litro d'ammoniaca liquida del commercio. L'odore penetrante del gas rende l'atmosfera dell'officina di stagnatura meno scipita, meno soffocante. Affermasi che non un solo degli operai di quelle officine, dal giorno che s'incominciò a far uso dell'ammoniaca, sia stato colpito da indisposizioni prodotte dal mercurio, e che gli operai anziani, stati colpiti in addietro da tremito mercuriale, hanno veduto i loro accessi divenir molto meno frequenti e senza gravità, malgrado la continuazione del lavoro.

Ossidi di mercurio. — Il *mercurio* si combina in due proporzioni coll'ossigeno, l'una, che ha per formula Hg^2O, sovente nominata *protossido*, dev'essere considerata come un *ossidulo* o *sottossido;* l'altro, la cui formula è HgO, e chiamata *biossido*, non è realmente che un *protossido*, e noi gli applicheremo questa denominazione.

Il *sottossido di mercurio* è polverulento, nero; è poco stabile; si decompone spontaneamente, specialmente quando è esposto alla luce; perciò si raccomanda di conservarlo in boccette opache; si forma allora del mercurio metallico e del protossido rosso; simile decomposizione si opera eziandio mediante la triturazione, e più facilmente a $+100^\circ$. Questa facile decomposizione aveva fatto pensare che quest'ossido non esistesse ed altro non fosse se non un miscuglio di mercurio e di ossigeno, ma siccome produce sali perfettamente caratterizzati, cristallizzabili, non si può mettere in dubbio che questa sostanza sia una vera combinazione chimica dei due succitati elementi.

Si ottiene quest'ossido trattando colla potassa, colla soda o coll'ammoniaca caustica uno dei sali che esso forma; il precipitato prodotto dagli alcali fissi ha un colore verdastro; quello che dà l'ammoniaca è di un bel nero. S'impiega qualche volta in medicina.

Il *protossido di mercurio* è spesso designato sotto il nome di *ossido rosso di mercurio*, di *precipitato per sè*. È una polvere di un rosso che varia secondo il metodo che ha servito a prepararlo; ha spesso un'apparenza cristallina; talfiata anche è in pagliuzze; quando è stato preparato per via umida, è giallo, sebben non sia allo stato di idrato: questa differenza dipende probabilmente dal suo stato di divisione: la sua composizione è la stessa. È più facilmente attaccato dal cloro e dagli acidi che non quando è stato ottenuto per via secca; ma, sotto ambedue questi stati, viene decomposto dal calore

rosso, che ne svolge tutto l'ossigeno: sol che l'ossido giallo è ridotto in minor tempo; pare alquanto solubile nell'acqua.

Si ottiene quest'ossido scaldando lungo tempo il mercurio alla temperatura della sua ebollizione; è d'uopo servirsi di un matraccio a fondo piatto, il collo del quale sia abbastanza lungo e abbastanza stretto perchè il vapore di mercurio che si forma possa condensarvisi e ricadere in fondo; l'ossido ottenuto in tal guisa è di un color rosso rubino e cristallino, ed a questo si dà il nome di nome di *precipitato per sè*.

Questo metodo di preparazione è estremamente lento; perciò, onde ottenere quest'ossido si preferisce decomporre i nitrati di sottossido o di protossido per mezzo del calore; il primo dà un ossido giallo ranciato: il *protossido* vi è prodotto dalla decomposizione dell'acido nitrico, che cede una parte del suo ossigeno al sottossido; quello proveniente dal secondo è cristallino, di un rosso mattone, splendente. Questa decomposizione si opera scaldando quei nitrati in matracci collocati in bagni di sabbia, dei quali devesi regolare la temperatura in modo da non arrivare al rosso nascente che decomporrebbe l'ossido. L'operazione riesce più facilmente servendosi di un crogiuolo di platino che non si copre: si dirige più comodamente l'operazione.

Allorchè l'ossido è stato ottenuto ad una temperatura troppo elevata, par nero mentre è caldo, ma diviene ognora più rosso raffreddandosi.

Per ottenerlo per via umida, si decompone con un alcali la soluzione di percloruro, o sublimato corrosivo; il risultato è più sicuro che non servendosi del nitrato di sottossido; il precipitato giallo che si ottiene debb' essere lavato coll'acqua calda, poi asciugato al riparo dalla luce, e per ultimo leggermente calcinato.

Quest'ossido è qualche volta usato in medicina; entra nella composizione delle pomate di Lione e del Reggente, che servono per le infiammazioni delle palpebre.

Cloruri di mercurio. — Il *sottocloruro di mercurio* è spesso nominato *protocloruro*, *calomelano*, *mercurio dolce*. È bianco, volatile: è uno dei sali più insolubili nell'acqua; 1 parte d'acido cloridrico allungata di 250 000 parti di acqua dà un torbido visibilissimo aggiungendovi una piccola quantità di nitrato di sottossido. Si può ottenerlo cristallizzato per sublimazione; dà dei prismi a base quadrata, terminati con una punta a 4 facce, alle volte molto voluminosi e trasparenti; la sua densità è 6,5. Esposto alla luce solare, s'annerisce prontamente; si altera parimente alla luce diffusa, ma in modo lento: se ne svolge del cloro, ed il mercurio rimasto libero dà una tinta grigia al *clorura*. È d'uopo conservarlo in vasi opachi.

Quando lo si tratta coll'acido nitrico, si produce del nitrato di protossido e del protocloruro che si discioglie.

$$Hg^2Cl + 2NO^5 = HgCl + HgO,No^5 + NO^4.$$

L'acido cloridrico bollente lo trasforma parimente in protocloruro: l'acido cianidrico lo trasforma in mercurio metallico, ed in una miscela di protocloruro e di protocianuro solubili; i cloruri alcalini producono lo stesso effetto. Il *protocloruro di mercurio*, essendo un cloracido molto energico, si

forma sotto l'influenza dei cloruri alcalini coi quali si combina; e la metà del mercurio si deposita allo stato metallico:

$$Hg^2Cl + \left.\begin{matrix} K \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} Cl = Hg + HgCl \left.\begin{matrix} K \\ Na \\ NH^4 \end{matrix}\right\} Cl.$$

Fig. 184. — Si usava rimirarsi nel cristallo delle fonti.

Questa trasformazione è importantissima; poichè il *sottocloruro di mercurio* è spesso somministrato come rimedio interno; è inoffensivo; ma se lo stomaco contiene dei cloruri si opera la trasformazione, ed in luogo di un corpo salutare se n'è prodotto uno che è in sommo grado velenoso. È dunque necessario non propinare questo farmaco se non quando sia certa l'as-

senza di qualunque cloruro alcalino; casi di avvelenamento di questo genere si sono sgraziatamente presentati, e quasi sempre sono stati mortali: perciò si vede chiaro quanto importi assicurarsi che il *sottocloruro* sia ben scevro da protocloruro, la qual cosa è facile a verificarsi trattandolo coll' alcool, che scioglie il protocloruro, se ve n' ha. In tal caso, cioè se esiste protocloruro, la potassa produce un precipitato giallo; l'acido solfidrico un precipitato nero Si può eziandio trattarlo coll' etere, e porre il liquore chiaro sopra una lastra di rame ben pulita, fregando leggermente il luogo dove l'etere s'è evaporato; la lamina divien bianca se nel liquido c'era del protocloruro.

Sono diversi i modi di preparare il sottocloruro: ordinariamente, si fa una mescolanza di un equivalente di solfato di protossido ed uno di mercurio metallico; vi si aggiunge un equivalente di cloruro di sodio: si macina affinchè la miscela sia ben intima, e si scalda per sublimare il sottocloruro:

$$HgO,SO^3 + Hg + NaCl = NaO,SO + Hg^2Cl.$$

Si può ottenerlo in massa, formante, alla parte superiore del matraccio nel quale si opera, una crosta più o meno densa, tappezzata interiormente di cristalli prismatici, trasparenti, d'uno splendore particolare come i cristalli di nitrato, ciò che è dovuto precipuamente al loro gran potere rifrangente. Nelle farmacie, anzichè farlo condensare immediatamente alla parte superiore di un matraccio a collo lungo, si fa uso di un matraccio il collo del quale è largo e cortissimo: il matraccio viene immerso in un bagno di sabbia fino alla base del collo, in guisa che i vapori non possano condensarvisi; si fanno pervenire in un recipiente di grande dimensione affinchè i vapori possano condensarsi nell'atmosfera del recipiente, e non sulle sue pareti, al modo stesso che prepararsi più in grande il fiore di solfo: questo recipiente è spesse volte una fontana di gres.

Lo si prepara eziandio scaldando una miscela di 4 parti di protocloruro con 3 di mercurio. Si opera al modo stesso come nel precedente processo.

In queste preparazioni non si è mai certi di aver sublimato soltanto del *sottocloruro;* perciò si dee sempre farlo bollire ripetute volte con acqua, per esser sicuri di togliere intieramente il protocloruro; richiedesi inoltre che il sale sia in polvere estremamente fina.

Si può finalmente ottenerlo per doppia decomposizione, versando del nitrato di sottossido in una soluzione allungata e fredda di cloruro di sodio: il *sottocloruro* si precipita in polvere bianca; è necessario prendere pressochè esattamente 1 equivalente di nitrato di sottossido ed 1 di cloruro di sodio, per evitare la decomposizione del sottocloruro: aggiungendo dell'acetato di soda al nitrato di mercurio, il sottocloruro non si precipita.

Il *sottocloruro* o *calomelano* è frequentemente impiegato in medicina, specialmente in Inghilterra: è un vermifugo energico; se ne fanno delle tavolette o pastiglie, delle pillole, ecc., se ne mette nei biscotti, nei cioccolattini.

Il *protocloruro di mercurio* si trova, allo stato naturale, in piccole masse o formante degli intonachi, nella maggior parte delle miniere di mercurio, ma in lievissima quantità. In molti trattati di chimica è chiamato *bicloruro;* nella farmacia e nel commercio gli si dà il nome di *sublimato corrosivo.* È

solido, incoloro, facile a polverizzare; la sua densità è 6,5; divien nero quando è esposto ai raggi solari; riscaldato, fonde prima di volatilizzarsi; la sua fusione avviene a + 265°, e bolle a + 295°. È solubile nell'acqua; la sua solubilità è assai maggiore a caldo che a freddo.

Allorchè si fanno bollire le soluzioni acquose, alcooliche o eteree, i vapori di que' liquidi traggonsi dietro una piccola quantità di *sublimato corrosivo*, che spande un odore sensibile. L'acido azotico lo scioglie meglio dell'acqua, e senza decomporlo; e così anche l'acido cloridrico; l'acido solforico, anche concentrato, non lo decompone; i corpi organici, come lo zucchero, lo riducono allo stato di sottocloruro; questa decomposizione si opera più rapidamente alla luce; l'albumina lo precipita dalle sue soluzioni, allo stato di combinazione insolubile: perciò questa sostanza è il rimedio più sicuro per combattere quell'avvelenamento. Queste soluzioni, alcooliche ed eteree, devono essere conservate in vasi opachi: questo cloruro, messo a contatto coi metalli elettro-positivi, cede loro facilmente una parte del suo cloro; così il percloruro di stagno anidro si ottiene ordinariamente mediante l'azione del *protocloruro di mercurio* sullo stagno diviso; motivo per cui, nei laboratori viene frequentemente impiegato come agente di clorurazione.

Il processo di fabbricazione consiste nello scaldare una miscela intima di solfato di protossido e di cloruro di sodio in un matraccio a lungo collo posto in un bagno di sabbia sotto un camino che tiri bene, per essere al riparo dai vapori che potrebbero spargersi e presenterebbero un grande pericolo, poichè è uno dei veleni minerali più attivi:

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3.$$

Il matraccio è immerso nella sabbia fino al principio del collo: si scalda moderatamente da principio, e si aumenta gradatamente il calore; terminata la sublimazione, scaldasi quanto basta perchè la temperatura si elevi al punto da cominciar a fondere le parti che sono a contatto colle pareti dei matracci, per dar una maggior coesione al pane emisferico che vi è condensato. Lo si ottiene eziandio trattando il nitrato di sottossido di mercurio in soluzione bollente e concentrata coll'acido cloridrico fumante che aggiungesi fino a che più non si produca precipitato, che è dovuto alla formazione del sottocloruro; poi si aggiunge una quantità d'acido cloridrico, eguale a quello che si impiegò per completare la precipitazione; quest'acido cloridrico, e l'acido nitrico divenuto libero, reagiscono l'uno sull'altro per ebollizione, producendo del cloro, che combinasi col sottocloruro, e lo trasformano così in protocloruro che si discioglie man mano che si forma, poi si deposita per effetto di lento raffreddamento in cristalli voluminosi.

Si adopera il *protocloruro di mercurio* in soluzione nell'alcool per distruggere le cimici e per preservare i preparati di storia naturale dagli insetti che li distruggono. I preparati anatomici, immersi per qualche tempo nelle soluzioni bollenti di questo reagente, s'oscurano alquanto, ma divengono inattaccabili dagli insetti ed imputrescibili. Se ne fa uso in medicina pressochè esclusivamente per la cura delle malattie sifilitiche.

Solfuri di mercurio. — Il *sottosolfuro di mercurio* corrisponde al sottos-

sido; è anch'esso poco stabile; un mite calore lo decompone in mercurio e protosolfuro: questa trasformazione manifestasi specialmente quando si opera in una piccola storta di vetro; il mercurio si volatilizza primo, poi il protosolfuro; simile risultato producesi anche spontaneamente sotto acqua.

Il *sottosolfuro* è una polvere nera che si ottiene tanto facendo passare una corrente di gas acido solfidrico nella soluzione di un sale di sottossido, quanto versando lentamente la soluzione del sale di sottossido in un'altra di solfuro di potassio o di sodio.

Il *protosolfuro di mercurio* è conosciuto anche sotto le denominazioni di *cinabro* e di *vermiglione*; quest'ultimo nome è dato soltanto a quello che, preparato per via umida, presenta un magnifico color rosso; quello di *cinabro* è dato soltanto a quello che è stato sublimato e che è di un color rosso più o men bruniccio o violetto. Cotesto solfuro si trova in natura, ordinariamente in masse compatte o terrose, oppure cristallizzato, talfiata in prismi esagonali; i cristalli, difficili a determinare, derivano da un romboedro. È rosso cupo, talvolta bruniccio e di uno splendore metalloideo; quando è terroso, è spesso di un rosso scarlatto. Una varietà bituminosa è pressochè nera, tuttavia la sua polvere è di un bruno rossastro. I cristalli sono translucidi, piuttosto splendenti; la sua densità è 8,1; è la sola combinazione naturale che possa servire per l'estrazione del mercurio; tutte le altre sono soltanto accidentali. Non si trova che in pochi giacimenti; ma di solito vi è raccolto in gran quantità, e sempre nei terreni secondari antichi, principalmente nei terreni carboniferi e nel calcare alpino. Le miniere più abbondanti in Europa sono quelle d'Idria, d'Almaden; è del pari abbondante al Messico, in California, in China e al Giappone.

Il *solfuro di mercurio* si ottiene per via umida e per via secca. Quando trattasi la soluzione di un sale di protossido di mercurio per mezzo di una corrente di gas solfidrico, formasi dapprima un precipitato bianco; se qui si arresta l'operazione, trovasi che questo deposito è formato da una combinazione insolubile di 1 equivalente di sale di mercurio con 2 di solfuro, qualunque sia il sale. Così, col nitrato, il prodotto risultante ha per formula $HgO,NO^5 + 2HgS$; col protocloruro, $HgCl + 2HgS$, e così degli altri; se, al contrario, si continua a far agire la corrente di gas fino a saturazione, il deposito è di un nero perfetto, comechè in un grande stato di divisione; se lo si lascia sotto al liquido d'onde è stato precipitato, prende, dopo un tempo più o meno lungo, un colore rossiccio senza che per questo cangi la composizione; è una semplice trasformazione isomerica dello stesso genere di quello che presenta il joduro giallo, che passa al rosso senza nulla perdere e nulla guadagnare.

Il *solfuro rosso vivo*, noto sotto il nome di *vermiglione*, è uno de' più bei colori che servano per la pittura, e lo si ottiene modificando il solfuro nero per via umida. Si incomincia col trasformare il mercurio in solfuro nero, triturandolo con solfo inumidito con una soluzione di potassa caustica: quando questa trasformazione è compiuta si aggiunge della potassa caustica sciolta nell'acqua: si scalda allora verso $+ 45°$, continuando a triturare senza interruzione e rinnovando l'acqua che si evapora durante l'operazione; in capo a parecchie ore la materia diventa rossa e prende tosto il bel colore

del vermiglione. Conviene allora ritirare immediatamente dal fuoco, senza di che il prodotto diverrebbe bruno: tale è il principio dell'operazione, i cui particolari variano alquanto.

Qualunque sia il metodo che si segua, quando il *solfuro* è deposto, si de-

Fig. 183. — I censori di Roma facevano dipingere col minium la faccia della statua di Giove.

canta il liquido a parte; poi si lava il *vermiglione* per decantazione, per separarlo dal mercurio metallico che può trovarvisi commisto.

Il liquido decantato, evaporato in una storta, per evitare l'azione dell'aria, lascia depositare dei cristalli d'iposolfito di potassa; se alla stessa guisa di-

stillasi l'acqua madre di quei cristalli per concentrarla di nuovo, essa dà, col raffreddamento, dei piccoli cristalli incolori rappresentati dalla formula $KS,HgS + 5HO$; è quindi un solfosale nel quale il solfuro di mercurio rappresenta la parte di solfacido. Se trattasi coll'acqua questi cristalli isolati dall'acqua madre, essi si decompongono; il solfuro di mercurio si deposita allo stato di solfuro nero; il solfuro rosso, all'incontro, comportasi come una solfobase.

Non si potè finora conoscere in modo preciso la causa a cui dovevasi attribuire il cambiamento che si opera in questa trasformazione del solfuro nero acido in solfuro rosso basico, alla presenza di una solfobase tanto energica qual è il solfuro di potassio: a meno di supporre, ciò che è probabile, che, contemporaneamente all'acido iposolforoso si produca dell'acido solfidrico e che la trasformazione si operi in virtù della sua presenza, quand'anche effimera.

I Greci conoscevano il *vermiglione* sotto il nome di *miltos*, i Romani sotto quello di *minium*, e se ne servivano come colore e come belletto. I medici delle due nazioni lo stemperavano con olii diversi, per farne frizioni sulla testa e sul ventre. I censori di Roma erano dal loro ufficio obbligati nei giorni di festa, a far dipingere col *minium* la faccia della statua di Giove, al tempio del Campidoglio, ed i generali romani ai quali concedevansi gli onori del trionfo, non trascuravano di fregarsene il corpo (fig. 185 a pag. 465). Si impiegava puro per alluminare caratteri scolpiti nell'oro o nel marmo, e perfino le inscrizioni delle lapidi funerarie.

Si prepara il cinabro solforando il mercurio per triturazione: si mescolano 100 parti di mercurio con 18 di solfo. Quando è formato il *solfuro nero*, la qual cosa richiede parecchie ore, lo si introduce in caldaje di ghisa, sormontate di capitelli di terra, che debbonsi diligentemente lutare e sulle pareti dei quali viene a condensarsi il solfuro sublimato; esso è allora in strati più o meno densi, di un rosso violaceo, la cui frattura è fibrosa e molto risplendente; è principalmente ad Idria che si fabbrica cotesto prodotto.

Abbiamo già detto che il *cinabro* costituiva uno dei più bei colori rossi che si conoscano; quello che viene dalla China è di una tinta più ricca di tutti quelli ottenutisi finora in Europa; può darsi che ciò non dipenda che da uno stato più grande di divisione; del resto è cosa certa che, in generale, quanto meglio è diviso, tanto più la sua tinta è bella. Si adopera per farne dell'inchiostro rosso per la tipografia, macinandolo con olio cotto a mezza vernice: è di un'efficacia assoluta per la distruzione delle cimici. Per ottenere simile risultato s'introduce nella camera infetta da quello schifoso insetto, un fornello carico di carboni bene accesi, sui quali si posa un coccio contenente del solfuro di mercurio: si chiude la porta con somma diligenza, incollando delle liste di carta a tutte le connessure per evitare che i vapori si disperdano; il vapore di mercurio e l'acido solforoso penetrando nelle fessure e nei fori delle pareti e dei serramenti, fanno perire non solo gl'insetti, ma anche le loro uova. Se ne fa uso anche in medicina in fumigazioni nella cura delle malattie sifilitiche. L'ammalato viene perfettamente avviluppato, in guisa che i vapori non possano perdersi; codesti vapori sono costituiti da una miscela di acido solforoso, di solfuro di mercurio e di mercurio metallico.

Si usa altresì per la cura delle malattie scrofolose, e come vermifugo si prepara una miscela di 1 parte di joduro di mercurio e 2 di fiore di solfo lavato, che si tritura ben bene per somministrarlo nelle dosi di 6 decigrammi a 2 grammi.

Il *solfuro nero*, che nelle farmacie è chiamato *etiope minerale*, è qualche volta falsificato con nero animale, carbone in polvere, o grafite: coteste sostanze non sono punto volatili; la frode è quindi facile a riconoscersi scaldando, in un tubo chiuso ad un' estremità, una piccola quantità del solfuro sulle cui qualità si nutrono dei dubbi; il *solfuro di mercurio* volatilizza solo. Si falsificano pure il *cinabro* ed il *vermiglione*, principalmente col *minio;* anche questa frode si scopre come la precedente.

Platino (Pl = *99,5; densità* = *21,5*). — Questo metallo era sconosciuto in Europa prima del 1748; ma, come riferisce Girardin, da lungo tempo era stato distinto dai minatori dell' America del Sud, poichè il governo spagnuolo aveva prescritto ai medesimi, per timore che non si servissero di quel metallo per falsificar l'oro, di gettare i grani di platino nel fiume più vicino alla miniera ove si raccoglievano. Gli Spagnuoli del Perù ne facevano else di spade, catene da orologio ed altri piccoli oggetti d'ornamento; ma lo consideravano quale una specie d'argento (*platina*, piccolo argento, da *plata*, argento).

Indicato nel 1557 da Scaligero come un metallo infusibile che si trovava in America, il platino fu notato con precisione soltanto nel 1748, da don Antonio de Ulloa. I primi chimici che intrapresero lo studio delle proprietà di questo prezioso metallo furono Watson, Lewis, Schäffer e Margraff, dal 1749 al 1756. Buffon pretendeva che non fosse un elemento propriamente detto, ma un composto d'oro e di ferro. Quest'opinione si sostenne fino al 1777, epoca nella quale Bergmann dimostrò che il platino è veramente un corpo semplice, dotato di proprietà caratteristiche e speciali.

Si trova il *platino* sempre allo stato nativo, misto a metalli estranei: *oro, ferro, rame, iridio, palladio, rutenio*, ecc. Si trova nelle sabbie, alluvioni antiche, alla Nuova Granata, in California e specialmente nell'Ural. Si toglie l'oro al platino trattandolo col mercurio, che s'impadronisce dell'oro, poi lo si scioglie nell'acqua regia; si allunga coll'acqua, ed al liquido filtrato si aggiunge del cloruro d'ammonio. Si precipita un cloruro doppio d'ammonio e di platino che, per la calcinazione, lascia un residuo spugnoso di platino.

Per avere il *platino* puro, si fonde al rosso il platino del commercio con 8 parti di piombo. Si attacca la culatta coll' acido azotico allungato. Rimane dell'*iridio* e del *rutenio* cristallizzati, inattaccabili dall'acqua regia concentrata, ed una lega di *piombo*, di *platino* e d'un poco di *rodio*. Questa lega si scioglie nell'acqua regia debole; coll'acido solforico si precipita il piombo, poi col cloridrato d'ammoniaca il platino. Il *rodio* resta nell'acqua madre.

Fino a questi ultimi tempi, la schiuma ridotta in polvere e stemperata nell'acqua, era fortemente compressa in un cilindro di ferro vuoto, poi scaldata al rosso bianco e martellata in modo da ridurla in lastra. A questo modo di aggregazione lungo e difficile, Sainte-Claire Deville e Debray sostituirono il processo di fusione in un forno di calce viva che abbiamo altrove descritto.

Il *platino* ha un color grigio d'acciajo assai chiaro, che s'appressa al bianco

dell'argento; benchè suscettibile di una bella brunitura, non ha lo splendore di quest'ultimo metallo; perciò non può servire come l'argento alla fabbricazione dei giojelli. È molle, molto malleabile, molto duttile e molto tenace. La temperatura della sua fusione è di 2200° circa. Prima di liquefarsi, si ammollisce e può saldarsi a sè medesimo come il ferro. È poco dilatabile, perciò lo impiegano per la fabbricazione dei campioni dei pesi e delle misure, come già abbiamo avuto occasione di dire.

La schiuma o *spugna di platino* è il metallo spugnoso ottenuto dalla calcinazione del cloruro di platino e di ammonio. Il *nero di platino* è platino molto diviso che si precipita mediante l'azione di una lastra di zinco sopra una soluzione di cloruro di platino. La *spugna* ed il *nero di platino* determinano diverse reazioni senza parteciparvi: così l'idrogeno e l'ossigeno si combinano direttamente alla temperatura ordinaria; il gas solforoso e l'ossigeno si combinano al rosso, quando s'incontrano in presenza della *spugna di platino*. Questi diversi fenomeni sono dovuti alla proprietà che possiede il *platino* molto diviso, di condensare i gas con svolgimento di calore.

Il *platino* è inossidabile a qualunque temperatura, al contatto dell'ossigeno o dell'aria. Si combina direttamente col solfo, col fosforo, coll'arsenico, col boro e col silicio, nonchè coi metalli molto fusibili, come lo zinco ed il piombo. È d'uopo tener conto di queste proprietà quando s'impiegano vasi di platino a contatto dei carboni; poichè la silice che questi ultimi contengono è ridotta ad alta temperatura dal carbone, ed il silicio messo in libertà si combina al platino: producesi per tal modo un siliciuro di platino fusibile, ed il crogiuolo vien forato.

Molti sono gli usi che si fanno del *platino*, ma sarebbero ancor maggiori se il prezzo elevato di questo metallo non ne circoscrivesse molto l'impiego. I vasi di vetro, per esempio, che una volta servivano per la concentrazione dell'acido solforico, sono surrogati da lambicchi di questo metallo; con esso fabbricansi cucurbite per la raffinatura dell'oro e dell'argento, e capsule per reazioni, nelle quali s'impiegano acidi che attaccherebbero gli altri vasi metallici. Si sono coniate e si coniano tuttora in Francia medaglie di platino. La prima venne presentata all'Istituto dall'incisore delle zecche Duvivier, nel 1799; essa portava l'effigie del primo Console ed aveva ricevuto 200 colpi di bilanciere. La Russia ebbe anch'essa, per qualche tempo, una moneta di platino da 3, 6 e 12 rubli; ma fu poi ritirata dalla circolazione. In meccanica fu impiegato, per la prima volta, nell'esecuzione di un orologio da tasca presentato nel 1788 a Luigi XVI; gli assi e le palette della ruota d'incontro erano di platino. I dentisti se ne servono per confezionare basi solide alle dentiere.

Fra le *leghe del platino*, citeremo una lega di platino e di argento impiegata nell'orologeria fina; una lega di platino e di rame, per gli specchi da telescopio, ed una lega di platino e di rodio che gode la meravigliosa proprietà di essere inattaccabile dall'acqua regia. L'*oro bianco* degli orefici è una lega di 800 d'oro e di 200 di platino.

Bicloruro di platino ($PtCl^2$). — Fra tutti i composti del platino, il solo interessante per le applicazioni è il *bicloruro di platino*. Questo composto è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. Quando le soluzioni sono molto diluite

sono gialle; vengono impiegate come reagenti nei laboratorii, per riconoscere la presenza della *potassa* nelle *sode* e per dosarla.

Il *bicloruro di platino* serve anche a determinare le proporzioni d'*ammoniaca* che si trovano in un liquido, e, per conseguenza, a dosare l'azoto; serve specialmente ad ottenere il *cloruro doppio di platino e d'ammonio*, per mezzo del quale preparasi il platino. Nelle fabbriche di porcellana si rivestono con esso certi vasi ai quali vuolsi dare una lucentezza metallica fra il bianco d'argento ed il grigio d'acciajo. Fuso con minio, sabbia e borace, dà per la pittura su porcellana, dei toni di un grigio finissimo. Calcinando il precipitato giallo ranciato che forma l'azotato di protossido di mercurio in una soluzione di bicloruro di platino, e fondendo il residuo con dello strass e altre materie vetrose, ottiensi uno smalto nero di una bellezza straordinaria.

Palladio (Pd = *52,25*; *densità* = *11,8*). — Il *palladio* è stato scoperto nel 1803, da Wollaston, nei minerali di platino dell'America del Sud; vi si trova in grani schiacciati, bianchi, a raggi, nei quali è quasi puro; esiste inoltre allo stato di combinazione col platino ed alcuni dei metalli che lo accompagnano. Il *palladio* è più bianco del platino, ma meno dell'argento; si fonde un po' più facilmente del platino; si può saldarlo come il ferro ed il platino, arroventandolo; è malleabile e si può ridurre in fogli ed in fili sottili. Scaldato con moderazione, al contatto dell'aria, divien turchiniccio, probabilmente in conseguenza di una superficiale ossidazione: cotesto colore sparisce al rosso bianco. L'acido solfidrico non ha alcuna azione su questo metallo; gli acidi solforico e cloridrico bollenti lo attaccano appena; ma l'acido azotico lo scioglie facilmente.

Il *palladio* ha ricevuto finora poche applicazioni; i dentisti si servono di una lega di 9 di *palladio* ed 1 d'argento, lega più facilmente fusibile del palladio solo; se il prezzo non fosse tanto elevato, verrebbe più spesso impiegato per le scale graduate degl' istrumenti di precisione; non si adoprò finora che per qualche istrumento di astronomia; il gran circolo murale dell'Osservatorio di Parigi ha la sua scala incisa sopra un circolo di questo metallo che, essendo bianco quanto l'argento, permette di leggere facilmente le divisioni e presenta il vantaggio di non annerirsi per le emanazioni solforose.

Iridio (Ir = *98,5*; *densità* = *22,38*). — Questo metallo, bianco grigiastro, suscettibile di una bella brunitura, venne scoperto nel 1803 da Tennant. Si trova combinato coll'*osmio* nei grani di platino. È difficilissimo a fondersi; ne abbiam parlato poc'anzi in occasione della fusione del platino. Non si può riunirlo a fuoco come si fa di questo metallo. È insolubile in tutti gli acidi, eziandio nell'acqua regia pura.

L'*iridio* forma un *biossido*, IrO^2,2HO, turchino indaco, che, scaldato, diviene anidro e nero, ed un *sesquiossido*, Ir^2O^3.

Rutenio (Ru = *52*; *densità* = *11,3*). — Questo metallo è grigio; non fonde e neppur s'aggrega al calore bianco; esso rassomiglia talmente all'*iridio*, che per lungo tempo non era stato distinto da quello. Però è ancor più infusibile, e per le sue proprietà chimiche è analogo allo stagno. Si ossida facilmente al contatto dell'aria e ad una temperatura elevata, e si scioglie in una mi-

scela di nitro e di potassa. Si conosce un *acido rutenico*, RuO^3, un *acido iper-rutenico*, RuO^4, e un ossido, RuO^2.

Rodio (Rh = *52; densità = 12,16*). — Il *rodio* si trova in tutti i minerali di platino, che non ne contengono che tenuissime quantità; trovasi alle volte in lega coll'oro. Questo metallo è stato scoperto simultaneamente al *palladio* da Wollaston, nel 1803. Il *rodio* ha un colore grigio chiaro ed ha molta somiglianza col platino; è duro, ma fragile; lo si riduce facilmente in polvere; meno fusibile ancora del platino, è insolubile in tutti gli acidi, eziandio nell'acqua regia; è inalterabile all'aria, anche alla temperatura rossa, a meno che non sia ridotto in polvere. Scaldato al rosso nel cloro, dà Rh^2Cl^3; si conoscono gli ossidi RhO, Rh^2O^3, RhO^2 e RhO^3.

FINE DEL LIBRO SECONDO.

LIBRO TERZO

CHIMICA ORGANICA

CAPITOLO I.

Preliminari.

Definizioni. — Nei primordi della chimica, si dava il nome di *sostanze organiche* esclusivamente alle sostanze che si potevano estrarre dagli esseri viventi, animali o vegetali. Più tardi questa denominazione venne estesa a tutti i corpi che provenivano da trasformazioni subìte dalle sostanze *organiche* propriamente dette. Così lo zucchero fu ritenuto una sostanza *organica*, poichè lo si estraeva da certi vegetali, e siccome lo zucchero sotto l'influenza dei fermenti dà l'alcool, così l'alcool fu anch'esso una *sostanza organica*. L'alcool poi a sua volta può convertirsi mediante l' ossidazione in acido acetico ed in aldeide, e l'aldeide e l'acido acetico furono quindi *sostanze organiche*. Fino allora, non si ammetteva che fosse possibile creare delle sostanze *organiche*. Le si credevano formate sotto l' azione di forze particolari, le *forze vitali;* ma la sintesi venne ben presto a distruggere questa teoria. L' *urea*, gli *idrocarburi*, i *composti ammoniacali*, gli *alcool*, le *aldeidi*, gli *acidi* ed i *corpi grassi* poterono essere successivamente ottenuti per sintesi diretta partendo da elementi minerali. Dopo ciò, non vi possono essere più due chimiche, ma una sola chimica, un solo complesso di leggi che si riscontrano ovunque le stesse. Ma allora, dal momento che la parola è conservata, cosa dobbiamo intendere per *composti organici?*

Un composto *organico* non è altro che un corpo di cui il *carbonio* è l'elemento fondamentale (1). Attorno di ciascun elemento si raccoglie un certo numero di composti che hanno il carattere generale di contenere questo elemento comune. Perciò vengono compresi nello studio di quell'elemento. Così, a cagion d'esempio, accanto dell'*azoto* si pongono gli ossidi d'azoto, l'ammoniaca, il cloruro di azoto, il bromuro d'azoto, ecc. Parimente, al *carbonio* corrispondono dei composti di cui il carbonio è l'elemento comune. Logicamente, questi composti dovrebbero essere raggruppati intorno al *carbonio*, ma siccome sono innumerevoli, siccome il loro numero oltrepassa quello dei derivati di tutti gli altri elementi riuniti, siccome l'elemento comune che essi contengono imparte a tutti loro una certa somiglianza di famiglia, siccome finalmente sono così complicati che il loro studio non può essere ben compreso che dopo quello di derivati più semplici, formati dagli altri elementi, così si sono riuniti tutti questi corpi e si sono studiati a parte sotto il nome di *corpi organici*.

Questo nome di *corpi organici* viene loro per la ragione che i corpi che costituiscono gli animali ed i vegetali appartengono a questa classe. Il *carbonio* è infatti l'elemento che predomina negli esseri viventi.

Il nome di *composti organici* appartiene dunque a tutti i composti carbonati, ma, a lato del *carbonio*, queste sostanze contengono altri elementi che possono distribuirsi per ordine d'importanza. Il primo di questi elementi è l'*idrogeno*. L'idrogeno si trova in quasi tutti i corpi *organici*. Solo alcuni corpi nei quali l'idrogeno è completamente sostituito dal cloro, dal bromo, dal jodio, dall'ossigeno, ecc., fanno eccezione. Dopo l'idrogeno viene l'*ossigeno*. Senza dubbio l'ossigeno si rinviene in molto minor numero di corpi *organici* che l'idrogeno, tuttavia la sua presenza è ancora molto frequente. Tutti gli alcool, tutti i fenoli, tutti gli acidi, tutte le aldeidi, tutti gli amidi sono corpi ossigenati. Viene in seguito l'*azoto* che fa parimente parte di un gruppo considerevole di sostanze. Dopo questi quattro elementi, che sono i principali costituenti delle materie organiche, vengono il cloro e suoi congeneri, il solfo e suoi congeneri, il fosforo e suoi congeneri, ed infine i metalli.

In teoria, si concepisce un numero di composti fosforati ed arseniati eguale a quello dei composti azotati; si crede all'esistenza di un numero di composti solforati, seleniati o tellurati eguale a quello dei composti ossigenati; ma in fatto la maggior parte di questi composti sono ancora incogniti, e i corpi fosforati, arseniati, antimoniati, solfurati, seleniati e tellurati formano fino ad oggidì una eccezione. I corpi clorati, bromati o jodati attualmente conosciuti sono i più numerosi. Finalmente, i metalli entrano come parte costituente nei sali e negli acidi *organici*. Qualche volta essi possono sostituirsi all'idrogeno tipico degli alcool e dei fenoli, come nell'etilato di sodio e nel fenato di potassio. Altre volte, essi si combinano coi radicali idrocarburati, come sarebbe nel caso dello zinco nello zinco-etilo, del potassio nel potassio-etilo, del mercurio nel mercurio-amilo, ecc. A questi corpi, che risultano dalla combinazione di un metallo con un idrocarburo, si dà il nome di composti

---

(1) Noi togliamo anche questo passo dal *Grand Dictionnaire du XIX siècle*, di P. Larousse, per la ragione della chiarezza ed eleganza colle quali sono esposte queste teorie alcun poco astratte, e che sarebbe difficile di presentare in modo più intelligibile a tutti.

organo-metallici. Fra le espressioni *corpi organici* e *corpi organizzati* deve farsi una distinzione importante. I *corpi organici* sono, come già si disse, qualunque sia la loro origine, dei corpi che appartengono alla serie del *carbonio*, ma che non si distinguono per nessun altro carattere dalle diverse so-

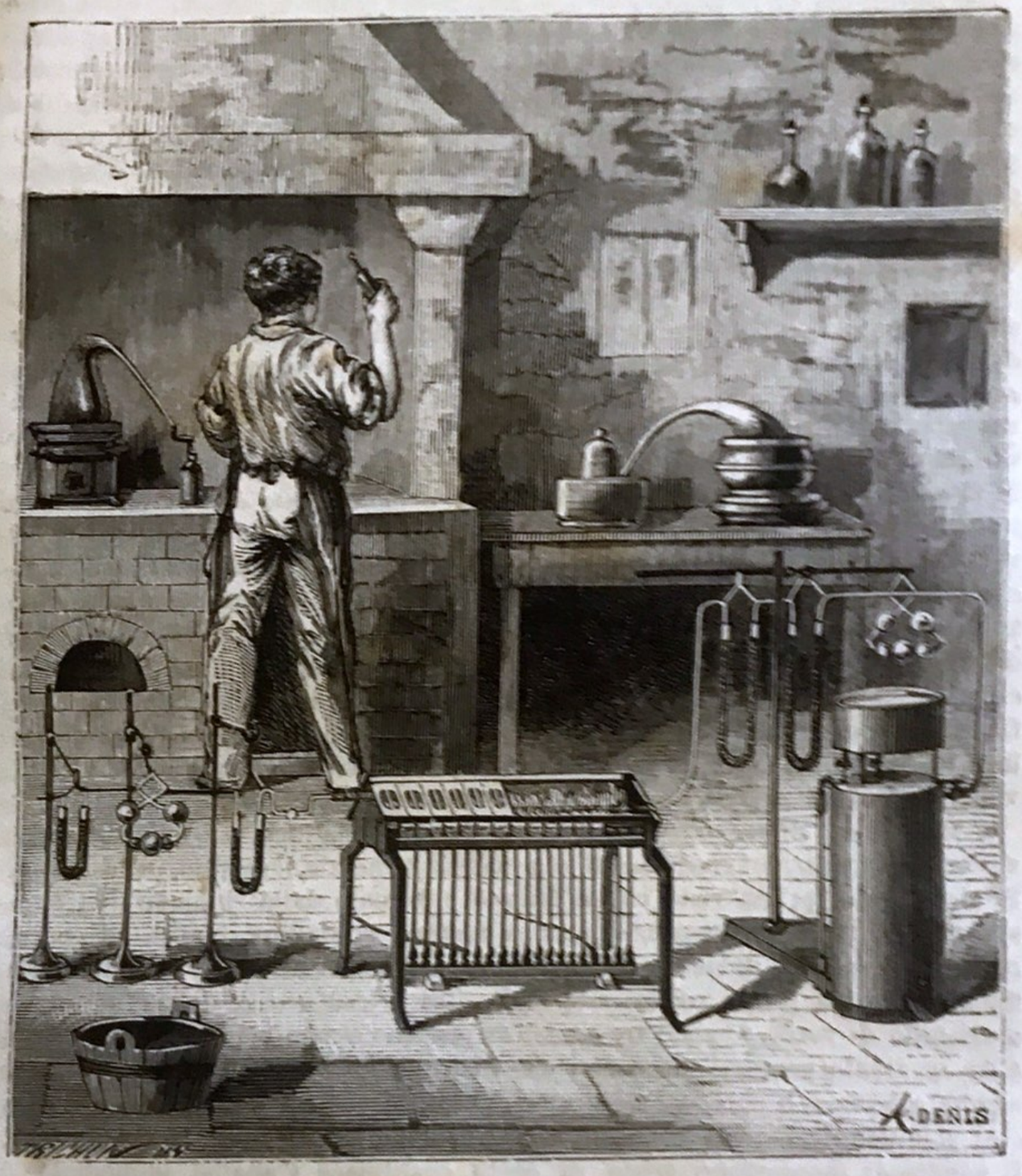


Fig. 187. — Dosatura del carbonio e dell'idrogeno.

stanze chimiche. Essi godono di tutte le proprietà delle combinazioni definite. Solidi, cristallizzano; liquidi, presentano un punto d'ebollizione costante; essi non si distinguono in veruna maniera dai composti minerali.

Per converso i *corpi organizzati* sono sempre costituiti dal miscuglio di un gran numero di composti. Essi non presentano mai la struttura cristallina

ma bensì una struttura fibrosa e cellulare, e non possono cangiare di stato senza distruggersi. Finalmente, tutti sono o sono stati dotati di vita. Essi sono degli organi o porzione d'organi di cui il chimico non realizzerà mai la sintesi, per quanto sieno perfetti i suoi mezzi di azione.

Lo studio dei *corpi organizzati* non appartiene punto al dominio della *chimica*, bensì a quello della *fisiologia*. Se in questo punto la fisiologia si avvicina alla chimica, è unicamente per servirsi dei lumi che questa può fornirle, nel modo stesso che la chimica stessa ne fornisce alla fisica, e la fisica alla matematica, senza che la fisica e la chimica cessino un solo istante dall'essere scienze distinte. Gli è appunto perchè questa distinzione non è ancora penetrata ovunque che in quasi tutti i trattati di chimica trovansi degli articoli dedicati al sangue, ai muscoli, ecc.; articoli che, in buona regola, non dovrebbero figurare che nei trattati di fisiologia.

Prima di abbandonare queste generalità sulle sostanze organiche, fa mestieri definire l'espressione *principio immediato*, di cui si fa uso sovente senza darne la spiegazione. Si intende generalmente per principio immediato una *sostanza organica* definita, paragonandola ai corpi organizzati da cui essa venne estratta. Così la stricnina è uno dei principii immediati della noce vomica; lo zucchero è uno dei principii immediati della barbabietola, ecc. Per lo passato, quando non si sapevano creare delle *sostanze organiche*, quando tutte le *sostanze organiche* conosciute venivano estratte dagli animali o dai vegetali, le parole *sostanza organica definita*, *specie chimica organica* e *principio immediato* erano sinonimi. Ma siccome l'espressione *principio immediato* supponeva una idea d' origine, poichè il principio immediato lo deve essere di qualche cosa, queste parole hanno cessato d'essere sinonime. Una specie chimica creata di sana pianta non è più un principio immediato. Per ben far comprendere questa idea di *principio immediato*, ci si permetterà di citare un passo del libro di Berthelot (*Chimica organica fondata sulla sintesi*, vol. I, Introduzione).

« Mettiamoci dapprima sotto il punto di vista analitico, e cominciamo col sottomettere ai nostri esperimenti una materia minerale, il granito, per esempio. Si riconosce a prima vista che il granito è formato dalla riunione di tre sostanze distinte e sovraposte, cioè: una materia cristallina, bianca ed opaca, conosciuta sotto il nome di feldspato; da pagliuzze brillanti formate dalla mica; infine da grossi prismi esagonali, duri e trasparenti, dovuti al quarzo o cristallo di rocca. Queste tre sostanze possono essere separate le une dalle altre mediante processi meccanici che distruggano l'unione senza far subire alcuna alterazione chimica ai corpi che costituiscono il granito. Procedendo così si ottiene ciascuno di questi corpi con delle proprietà costanti e definite. Il genere di separazione posto in opera costituisce l'analisi immediata; i prodotti ai quali essa dà origine sono tali, che il loro semplice miscuglio rappresenta la materia minerale primitiva. Questo è il primo gradino nell'ordine degli studi analitici.

« Se si vuole andare più innanzi, si presenta tosto un nuovo problema di un genere tutt'affatto diverso dal primo: si tratta di decomporre completamente il quarzo, la mica ed il feldsfato nei loro elementi. E a ciò si perviene sottomettendo ciascuno di questi corpi ad azioni nuove capaci di distruggerli.

Il quarzo si risolve in due elementi, cioè: un gas contenuto nell'atmosfera, l'ossigeno, ed una sostanza solida, fissa, cristallina e nerastra, il silicio; dal canto suo il feldspato si scompone da principio in silice, potassa e allumina, poi la potassa fornisce un gas, l'ossigeno, ed un metallo, il potassio; l'allumina dà un gas, l'ossigeno, ed un altro metallo, l'alluminio; ed infine la silice fornisce ossigeno e silicio. Tale è il termine estremo dell'analisi nello stato presente delle nostre cognizioni chimiche. Questo secondo gradino è essenzialmente distinto dal primo. Infatti, il feldspato, il quarzo, la mica erano i componenti prossimi e visibili del granito: al contrario, non troviamo più alcun carattere comune, alcuna relazione apparente fra il quarzo e l'ossigeno od il silicio che risultano dalla sua decomposizione, fra il feldspato e l'ossigeno, il potassio o l'alluminio, ecc., se non riandando la successione delle operazioni mediante le quali l'analisi ci ha condotti di mano in mano fino al suo grado definitivo.

« Applichiamo queste medesime idee all'analisi chimica degli esseri organizzati. Esaminiamo un frutto, un limone, per esempio. Questa materia non è semplice; come il granito è un aggregato. Qui pure l'analisi procede per fasi successive. Spremiamo dapprima il cedro, noi otterremo due nuove materie: una liquida, dotata di un gusto dolce ed acido, è il succo del frutto; l'altra solida ed odorosa, è l'inviluppo del frutto. Studiamole separatamente. Sottomettendo la parte liquida all'analisi, in modo da isolare le materie che essa rinchiude senza far loro provare alterazione, noi la risolveremo in un certo numero di materie primitive o *principii immediati*, come sarebbe l'acido citrico, al quale è dovuto il sapore acido; lo zucchero d'uva e lo zucchero di canna dai quali risulta il gusto dolce; una sostanza analoga all'albumina, dei sali, ecc., infine l'acqua che tiene in soluzione le materie precedenti. L'acido citrico, lo zucchero d'uva, lo zucchero di canna, ecc., in una parola ciascuno dei corpi isolati da questa prima analisi è dotato di proprietà costanti e definite: non si potrebbe separarli in nuove sostanze senza far scomparire tutte le loro proprietà.

« L'involucro, sottomesso ad un'analisi simile, si scompone egualmente in parecchie sostanze distinte, cioè: un olio volatile ed essenziale, che comunica al frutto il suo odore penetrante, un principio giallo, solubile nell'etere e che colora in giallo il limone; una materia lignea, di cui la massa rappresenta la quasi totalità dell'involucro, ecc. Ciascuna di queste sostanze possiede ancora delle proprietà costanti e definite, corrispondenti a quelle dell'insieme da cui risulta. È l'unione dei materiali che l'analisi separa dal succo del limone e dal suo involucro, vale a dire l'acido citrico, lo zucchero d'uva, l'acqua, l'essenza di cedro, la parte lignea, ecc., è questo insieme che costituisce il frutto primitivo. Ognuna delle azioni proprie che il frutto esercita sui nostri sensi, deve attribuirsi, sia a qualcuno di questi materiali presi isolatamente, sia alla loro associazione. Isolandoli, l'analisi raggiunge il suo primo stadio. Gli è dopo ciò ch'essa viene ad attaccare il secondo problema proposto pel quarzo e pel feldspato, vale a dire che essa intraprende a decomporre i principii immediati stessi ed a ricercare quali sono gli elementi che li costituiscono. L'analisi risolve facilmente questa seconda questione; essa stabilisce che l'essenza di cedro contiene due elementi: il carbonio e l'idrogeno; che gli zuccheri e

l'acido citrico ne centengono tre: il carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno; infine che la materia albuminosa è formata di quattro elementi: carbonio, idrogeno, ossigeno ed azoto. Tali sono, in conclusione, gli elementi fondamentali delle materie organiche contenute nel cedro che abbiamo esaminato. Nello studio di questo frutto, essi segnano il termine estremo dell'analisi chimica.

« Estendiamo ora, col pensiero e coll'esperimento, a tutti gli esseri materiali i risultati particolari che abbiamo dedotti dallo studio del granito e da quello del cedro, e saremo condotti a decomporre questi esseri traversando due fasi successive. Noi riconosceremo dapprima che essi sono formati dall'insieme di un certo numero di *principii immediati*. Ciascuno di questi principii possiede dei caratteri definiti, invariabili, che non può perdere senza cambiare di natura. Qualunque cambiamento in uno di questi principii basta per alterare il tutto di cui fa parte. In poche parole, è l'aggregazione di questi principii, sotto apparenze e in proporzioni diverse, che costituisce i minerali, i vegetali e gli animali.

« Dopo che l'analisi è pervenuta a questo primo stadio, essa porta i suoi sforzi ulteriori sui principii immediati stessi, e, penetrando sempre più profondamente, finisce per ricondurli ad un certo numero di elementi indecomponibili. Senonchè la prima analisi rispetta la natura propria di quei principii naturali; essa si circoscrive ad isolarli, separarli gli uni dagli altri, modificando semplicemente la loro disposizione e sciogliendo quanto più sia possibile i legami che li tenevano uniti. Per converso, la seconda analisi, quella che vuol scoprire i corpi semplici, chiamando in suo soccorso gli agenti più forti, intacca e scompone i materiali primitivi; essa li distrugge completamente fino a che abbia isolato degli elementi, vale a dire degli esseri incapaci di provare una nuova decomposizione.

« Analisi immediata, analisi elementare, ecco la doppia base sulla quale si fonda lo studio chimico delle decomposizioni chimiche che possono provare gli esseri naturali. »

Questo passo di Berthelot spiega nel modo il più chiaro ed il più netto, ciò che deve intendersi per *principio immediato*. Esso fa vedere altresì quale è il vero senso che si deve attribuire alle parole *analisi immediata*, *analisi elementare*.

L'*analisi immediata* è quella che ha per iscopo la separazione dei principii immediati di cui l'insieme costituisce un corpo qualunque.

L'*analisi elementare* è quella che, distruggendo completamente i principii immediati, ci fa conoscere gli elementi di cui si compongono. Noi ora studieremo i procedimenti di questi due generi d'analisi.

Analisi immediata. — Si può avere un miscuglio di sostanze solide fisse, di sostanze liquide, volatili o no, di sostanze solide e di gas. Se le solide non si sciolgono punto nei liquidi, si opererà da principio la separazione meccanica di questi corpi per applicare in seguito a ciascuna specie i metodi di separazione appropriati. Se, al contrario, le sostanze solide e i gas sono sciolti nei liquidi, si dovrà incominciare coll'assoggettare la massa alla distillazione.

Sotto l'influenza del calore, i gas s'elimineranno pei primi e potranno essere raccolti sul mercurio; poi passerà in distillazione il liquido ed infine la ma-

teria solida resterà nel vaso distillatorio. Se il miscuglio contiene un corpo solido volatile, questo passerà alla distillazione contemporaneamente ai liquidi e dovrà in seguito essere separato da questi ultimi coi metodi che permettono d'estrarre da un liquido dato i diversi principii definiti che esso racchiude. Infine, se si avesse un miscuglio di sostanze liquide e solide che non fossero volatili nè le une nè le altre, sarebbe meglio applicare un metodo di analisi comune. D'altra parte è giocoforza confessare che in quest'ultimo caso, la separazione dei diversi composti definiti che sono contenuti nel miscuglio è assai difficile e qualche volta impossibile.

1.° *Separazione dei diversi principii immediati contenuti in un miscuglio di corpi solidi.* Si fanno agire dapprima sulla materia i dissolventi neutri; come sarebbe l'acqua, l'alcool, lo spirito di legno, il solfuro di carbonio, la benzina, il cloroformio. Questi liquidi sciolgono ciascuno certe sostanze e ne lasciano come residuo delle altre; essi hanno di più il vantaggio di non alterarne alcuna.

Dopo aver così divisa la materia in un certo numero di parti distinte, si sottopone di nuovo ciascuna di queste parti all'azione dei diversi dissolventi neutri. Così, il residuo della soluzione acquosa sarà sottomesso all'azione dell'alcool, dell'etere, ecc. Queste operazioni devono essere continuate sino a che si riconosca che tutti i prodotti ottenuti hanno una composizione definita. Sovente, oltre all'essere solubili a diversi gradi nei differenti liquidi neutri, le sostanze che costituiscono il miscuglio sono tutte solubili o tutte insolubili in ciascuno d'essi preso isolatamente. Si ricorre allora alla soluzione frazionata ovvero alla cristallizzazione frazionata.

La soluzione frazionata consiste nell'azione successiva di quantità di uno stesso liquido ciascuna delle quali sia insufficiente per sciogliere completamente la massa sottomessa alla sua azione. Succede allora che le sostanze le più solubili si accumulano nelle prime soluzioni, e le parti meno solubili nelle ultime.

Evaporando le soluzioni e sottoponendo di nuovo i residui a dei trattamenti simili, si finisce per separare i diversi principii contenuti nel miscuglio.

Per fissare le idee, supponiamo una miscela di due corpi *A* e *B*. Supponiamo di più che 100 grammi d'acqua possano sciogliere 50 grammi di *A* e 25 grammi di *B;* supponiamo infine che *A* e *B* sieno mescolati insieme in parti uguali, e vediamo che cosa succederà ove si facciano agire, su 200 grammi di questa miscela, delle quantità successive di 50 grammi d'acqua fino alla soluzione completa del miscuglio. Ciascuna quantità di 50 grammi d'acqua scioglierà 25 grammi di *A* e 12 $^1/_2$ grammi di *B;* di maniera che, dopo aver rinnovato quattro volte il liquido, si avranno sciolti 100 grammi, vale a dire la totalità di *A* si troverà per tal modo eliminata, mentre sarà stata disciolta una sola metà del corpo *B* e resteranno ancora 50 grammi di quest'ultimo corpo allo stato di purezza.

Si può anche evaporare la soluzione di un miscuglio di corpi solidi e separare i cristalli di mano in mano che si producono. Le materie meno solubili cristallizzano per le prime, le più solubili alla fine. Rinnovando più volte queste cristallizzazioni, si giunge ad avere la separazione desiderata; in questo caso è utilissimo esaminare diligentemente i depositi cristallini successivi.

Allorquando i cristalli ottenuti sembrano omogenei, è supponibile che la sostanza sia pura.

Nel caso in cui tutti i dissolventi neutri lascino un residuo insolubile, si fanno agire su di esso: 1.° gli acidi minerali diluiti; 2.° le basi. Si trasformano così gli acidi e le basi *organiche* in sali solubili nell'acqua; applicando in seguito a questi sali i metodi di soluzione o di cristallizzazione frazionata, e separando gli acidi, si ottengono questi ultimi corpi allo stato di purezza. Allorchè gli acidi o le basi di cui gli elementi si trovano in soluzione possono venir precipitati da reagenti appropriati, si riesce a farne l'analisi immediata operando la precipitazione con quantità di reagenti successive, ma insufficenti ciascuna precipitare il tutto. I sali meno stabili sono i primi a decomporsi; i più stabili gli ultimi. Applicando questo metodo, detto dei *precipitati frazionati*, ai sali dell'acido margarico, e ripetendo l'operazione una quarantina di volte, Heintz è arrivato a dimostrare che il corpo considerato come acido margarico non è un principio immediato definito, ma bensì una miscela di due altri acidi, l'acido palmitico e l'acido stearico.

2.° *Separazione dei composti definiti contenuti in un miscuglio di corpi liquidi.* Siccome i liquidi non si mescolano sempre fra loro nelle stesse proporzioni, si potrebbe spesso applicare ad essi il metodo delle soluzioni frazionate; anzi questo è il solo cui si può ricorrere quando il liquido non è volatile. Tuttavia siccome qui non si può giovarsi della forma cristallina per giudicare della purezza delle sostanze, così il problema presenta delle serie difficoltà. Inoltre in questo caso non si ha più, come nelle sostanze solide cristallizzabili, il punto di fusione per guida, e le indicazioni non si possono trarre che dall'analisi elementare e da certe reazioni speciali per ciascun caso. Ora l'analisi elementare non può servire a distinguere fra loro due corpi isomeri, e le reazioni speciali di cui noi parliamo, che permettono di distinguere fra loro due principii immediati *organici*, non sempre esistono.

Se i liquidi distillano, senza decomposizione, si ricorre al metodo della distillazione frazionata. Questo metodo si fonda sul principio, che tutti i liquidi puri hanno un punto di ebollizione costante, mentre che i miscugli di diversi liquidi cominciano a bollire ad una temperatura che s'inalza in seguito a misura che la distillazione si avvicina alla sua fine. Raccogliendo a parte i prodotti che distillano fra limiti di temperatura vicini, e sottoponendo in seguito questi ultimi ad una nuova distillazione frazionata; si arriva spesso a separare i liquidi che hanno diverso il punto di ebollizione. Questo metodo, per essere praticato con buon esito, esige che i liquidi mescolati differiscano per lo meno nel loro punto di ebollizione di una trentina di gradi, e che il chimico possa disporre di una grande quantità di liquido. Nell'industria si hanno degli apparecchi che permettono ai liquidi i meno volatili di affluire costantemente nel vaso ove si effettua l'ebollizione, e per mezzo dei quali si separano dei liquidi presso a poco puri, con una sola o tutt'al più con due distillazioni.

Avviene alcune volte che due liquidi mescolati, quantunque non agiscano chimicamente l'uno sull'altro, tuttavia esercitino un'azione fisica che si oppone alla loro separazione mediante la distillazione frazionata. Il miscuglio in tal caso presenta un punto di ebollizione costante.

I *composti organici* cominciano ordinariamente a decomporsi verso 400°; da ciò risulta che non si può applicare la distillazione frazionata a liquidi che bollono al disopra di questa temperatura. Si può tuttavia estendere il campo di questa operazione distillando sotto una debole pressione, poichè in tal modo si abbassa di molto il punto di ebollizione dei liquidi.

L'apparecchio di cui si fa uso per distillare nel vuoto può variare molto nelle sue disposizioni. Quello che più conviene consiste in un pallone ove si fa l'ebollizione. Questo pallone deve essere stato previamente esperimentato, per assicurarsi che potrà resistere all' influenza della pressione atmosferica quando si rarefarà l' aria che esso contiene; lo si chiude con un tappo di cauciù, nel quale si pone un termometro da una parte e dall'altra un tubo adduttore che conduce al di fuori i vapori del liquido. Come recipiente, si fa uso di una specie di pipetta che comunica col pallone di cui parlammo, mediante un tubo orizzontale saldato con essa e che comunica colla macchina pneumatica per la sua parte inferiore. Dirimpetto al tubo orizzontale, pel quale arrivano i vapori si trova un altro tubo simile, immerso nell'atmosfera, ma che è ermeticamente chiuso con un robinetto. Un robinetto è parimenti infisso nella parte superiore ed uno nell'inferiore della pipetta. Fra la parte superiore dell'apparecchio e della macchina, si colloca dapprima un grande pallone che si potrebbe chiamare un *recipiente di vuoto* se queste due parole non urlassero nel vedersi accoppiate; poscia una serie di tubi pieni di potassa destinati ad assorbire i vapori acidi, il cloro, bromo, ecc., che potrebbero in certe operazioni sprigionarsi dal pallone e che verrebbero ad alterare i diversi pezzi della macchina. L'apparecchio essendo pronto ed il liquido trovandosi nel pallone, si opera nel seguente modo: Si chiude il robinetto inferiore della pipetta, come pure quello che pesca nell' atmosfera, e si apre quello che fa comunicare questa parte dell'apparecchio colla macchina; poi si fa il vuoto più completo che sia possibile e contemporaneamente si scalda il bagno d'olio in cui trovasi immerso il pallone. Il liquido incomincia a distillare quasi subito. Allorchè la temperatura ha raggiunto il limite al quale vuolsi separare il prodotto distillato, si chiude il robinetto che faceva comunicare la pipetta colla macchina; si spegne il fuoco, si apre il robinetto che pescava nell'atmosfera, affinchè la pressione atmosferica si ristabilisca nella pipetta, ed infine si apre il robinetto inferiore di quest'ultima, dopo aver collocato al di sotto un tubo, nel quale sgorga il liquido. Si chiudono in seguito i due robinetti che si erano aperti, si apre quello che si era chiuso, si dà qualche colpo di stantuffo per ricondurre il vuoto al punto in cui trovavasi prima, si riaccende il fuoco e l'operazione s'incomincia da capo. Si può così effettuare facilmente un frazionamento.

Al metodo delle distillazioni si deve aggiungere quello delle saturazioni frazionate, che può rendere dei veri servigi allorquando il liquido è acido o basico. Ecco in che consiste questo metodo: Se, ad un miscuglio di due acidi volatili, si aggiunge una quantità di base insufficiente per saturare il tutto, l' acido il più energico si saturerà per il primo. Se si impiega più base di quello che occorre per saturarlo completamente, una porzione dell'altro acido si saturerà essa pure, e quando si sottomette la miscela alla distillazione, la porzione non saturata del secondo acido distilla sola e si trova così isolata

ed allo stato di purezza. Se, per converso, si impiega meno base di quello che occorre per saturare l'acido più energico, si satura una parte soltanto di quest'ultimo, ma non entra in combinazione la più piccola quantità dell'altro. Distillando, si raccoglie un miscuglio di due acidi, e nel vaso distillatorio resta un sale perfettamente puro dell'acido più energico.

Si vede che una sola distillazione dà con questo mezzo l'uno dei due prodotti allo stato di purezza e che con due operazioni successive si può isolarli l'uno dall'altro. Basta, infatti, assoggettare la miscela che resta dopo la prima distillazione frazionata ad una nuova saturazione frazionata. Questo procedimento d'analisi immediata può anche applicarsi agli alcaloidi volatili. Bisogna in tal caso saturare in parte con un acido.

3.° *Separazione dei gas.* Noi non possiamo addentrarci nei particolari delle operazioni che servono per l'analisi immediata dei gas; diremo tuttavia che in questo caso non si può più far uso dei mezzi fisici, e che ciò si ottiene assorbendo i diversi gas con reagenti appropriati che arrivano a separarli.

Il protocloruro di rame sciolto nell'ammoniaca, l'acido solforico di Sassonia, la potassa, il bromo, il solfato ferroso, il permanganato di potassio, ed il fosforo, sono i reagenti più in uso.

Il protocloruro di rame ammoniacale assorbe l'ossigeno che non abbandona più, l'ossido di carbonio che restituisce coll'ebollizione, e certi carburi d'idrogeno, come sarebbero l'acetileno o l'allileno. Esso forma con questi ultimi dei composti solidi insolubili che si possono separare col filtro, dai quali il gas primitivo si svolge in seguito allo stato libero sotto l'influenza dell'acido cloridrico.

L'acido solforico di Sassonia assorbe certi idrogeni carbonati, come l'etileno e suoi omologhi, e lo stesso deve dirsi pel bromo. Col bromo, codesti carburi d'idrogeno formano dei prodotti liquidi che si possono in seguito separare gli uni dagli altri col metodo delle distillazioni frazionate, e cedono i loro gas sotto l'influenza del sodio.

La potassa assorbe l'anidride carbonica; il solfato di ferro ed il permanganato di potassio assorbono il biossido d'azoto, ed il fosforo assorbe l'ossigeno.

4.° *Caratteri che servono a determinare se una materia organica può essere considerata come una specie definita.* Quando una sostanza è solida, si riconosce la sua purezza dai caratteri seguenti: *a*) se essa è suscettibile di fondersi, la temperatura resta costante per tutto il tempo che dura la fusione; *b*) se essa cristallizza, i suoi cristalli sono tutti perfettamente omogenei; *c*) allorquando è sottomessa all'azione di diversi dissolventi, o non si scioglie o la soluzione avviene per intero, ben inteso purchè si impieghi una quantità sufficiente di liquido; *d*) se la si divide in più parti mediante soluzioni frazionate, i pesi dei residui provenienti dall'evaporazione di quantità eguali di dissolvente sono eguali; di più questi diversi residui presentano gli stessi caratteri fisici e l'analisi elementare assegna loro la stessa composizione.

Quando la sostanza è liquida, essa presenta un punto di ebollizione costante; tuttavia, come altrove abbiam detto, la costanza del punto di ebollizione non basta per poter affermare che una sostanza costituisce una specie definita, poichè certi miscugli godono di questa proprietà; fa mestieri che questa costanza esista sotto qualunque pressione. Infatti, si osserva che il

rapporto tra le tensioni di due liquidi cambia colla temperatura. Ora, siccome abbassando la pressione si abbassa pel fatto stesso la temperatura di ebollizione, il rapporto fra le forze elastiche dei vapori dei liquidi mescolati cambia, e con esso variano pure le quantità di ciascuno d'essi che distillano.

Fig. 188. — La Bibbia ci mostra, quasi nell'infanzia del mondo, Noè che coltiva la vite e fa del vino.

Ne risulta che con una distillazione nel vuoto si possono separare gli uni dagli altri dei liquidi che alla pressione normale formano una miscela di cui il punto di ebollizione è costante.

Analisi elementare. — L'analisi elementare ha per oggetto di determinare

le proporzioni dei diversi elementi semplici che entrano nella costituzione di un *corpo organico*. Tutti i *corpi organici* contengono *carbonio* e quasi tutti *idrogeno*, la determinazione della dose di questi due corpi, o per lo meno di uno di essi, è sempre necessaria. Inoltre si ha spesso da dosare il cloro, il bromo, il jodio, l'azoto, il fosforo, l'arsenico, il solfo ed i metalli.

Dosatura del carbonio e dell'idrogeno. — Questa operazione è fondata sulla proprietà che possiedono l'ossido di rame ed il cromato di piombo di bruciare le *sostanze organiche* disossidandosi essi stessi. In questa combustione, il carbonio della sostanza organica passa allo stato di anidride carbonica, e l'idrogeno allo stato di acqua. Si raccolgono questi corpi in apparecchi previamente pesati vuoti e se ne determina il peso, dal quale si deduce poi quello del carbonio e dell'idrogeno. Questa analisi richiede precauzioni molto minuziose. Bisogna incominciare collo scaldare l'ossido di rame al calor rosso, per distruggere le polveri organiche che potrebbero esservi depositate ed eliminarne l'acqua igrometrica; poi, fino che è ancora caldo, lo si pone in un vaso ben netto e molto asciutto che si chiude ermeticamente e nel quale può raffreddarsi senza assorbire umidità. Generalmente, prima di riempire questo vaso, si agita a due o tre riprese con l'ossido di rame caldo che poi si getta via, ed è soltanto dopo queste operazioni preliminari che lo si riempie. Questa lavatura coll'ossido di rame ha lo scopo di disseccare completamente il vaso e di scacciare tutte le polveri.

D'altra parte si prende un tubo di vetro poco fusibile di $0^m,65$ di lunghezza e di $0^m,015$ circa di diametro. Si affila questo tubo ad una delle sue estremità e si curva la porzione affilata in modo da formare una punta disposta, se non perpendicolarmente, per lo meno inclinata di 45° al tubo stesso. Questa punta deve essere chiusa a fuoco. Il tubo poi, prima d'essere affilato, deve essere stato asciugato internamente con una sbarra di ferro involta di carta bibula. Dopo averlo affilato, lo si lava coll'ossido di rame caldo e quindi lo si chiude ermeticamente. Esso è allora disposto per l'analisi.

Da un'altra parte si prepara la sostanza da analizzare. Se è solida, la si polverizza e la si essicca in una piccola stufa riscaldata a 100°, fino a che non si osserva più veruna perdita di peso in due pesate successive. Se ne riempie allora un piccolo tubo di vetro ben secco che si chiude e si pesa esattamente. Ciò eseguito, si versa nel tubo grande una certa quantità di ossido di rame sino ad un quinto circa della sua altezza; poi, sturando il piccolo tubo che contiene la sostanza, si fa cadere la sostanza stessa nel tubo grande. Si aggiunge del nuovo ossido di rame e per mezzo di una lunga verga di rame, la cui estremità inferiore è contorta a spirale, si mescola la sostanza con quest'ossido, in guisa che la mescolanza riempia ad un di presso lo spazio compreso fra il limite del primo quinto ed una linea che taglierebbe in due il terzo quinto. Finalmente, al disopra di quel quinto, si riempie il tubo di ossido di rame puro, e ciò fatto lo si tura ermeticamente.

Si pesa in seguito il piccolo tubo che conteneva la sostanza, e diffalcandone il suo peso da quello che aveva prima, si trova il peso della materia che si analizza.

Poscia s'involge il tubo d'analisi con un foglio di talco affinchè il calore non lo deformi troppo, ed alla sua parte anteriore lo si chiude con un buon tu-

racciolo, per mezzo del quale lo si mette in comunicazione cogli apparecchi condensatori destinati ad assorbire l'acqua e l'anidride carbonica.

L'apparecchio destinato ad assorbire l'acqua (fig. 187 a pag. 473) consta di un tubo ad U pieno di pietra pomice imbevuta di acido solforico o di cloruro di calcio secco, o di una di queste sostanze in un braccio e dell'altra nell'altro braccio. Perchè questo tubo serva più volte, in luogo di collocare alla parte superiore di ciascun braccio un semplice tubo piegato ad angolo retto, destinato a condurvi ed asportare il gas, si adatta da un lato un tubo di questa specie e dall'altro un tubo nel quale è soffiata una piccola bolla. La maggior parte dell'acqua si condensa allora in questa bolla, da cui si può toglierla alla fine dell'analisi, ed i corpi essiccanti conservano la loro potenza. L'estremità libera del tubo che porta la bolla è messa in comunicazione col tubo da analizzare e ciò mediante un buon turacciolo.

L'apparecchio destinato ad assorbire l'anidride carbonica è formato di due tubi. L'uno, chiamato tubo di Liebig, è un tubo ricurvo su sè stesso, e nel quale sono soffiate cinque bolle. Queste bolle rinchiudono della potassa, nella quale l'anidride carbonica viene a gorgogliare. L'altro è un tubo ad U pieno di potassa solida e di pietra pomice umettata di potassa in soluzione concentrata nell'altro ramo. Il gas passa dapprima sulla pietra pomice, in seguito sulla potassa solida. Questo tubo ha per scopo d'arrestare la debole quantità di anidride carbonica che sarebbe sfuggita al tubo di Liebig ed il vapor acqueo che la corrente gasosa potrebbe aver tolto alla soluzione di potassa e che tenderebbe a diminuire il peso dell'apparecchio se non la si fissasse di nuovo. Il tubo di Liebig è unito al tubo del cloruro di calcio ed al tubo della potassa mediante piccoli tubi di cauciù. Il tubo che racchiude la materia da analizzare e l'ossido di rame è collocato su una graticola a gas od a carbone di legna.

Quando tutto l'apparecchio è pronto, prima di cominciare l'operazione, si scalda leggermente quella fra le bolle del tubo di Liebig che è in comunicazione diretta coll'interno del tubo da analisi, in modo da scacciarne una certa quantità d'aria; poi la si lascia raffreddare. Allora in questa bolla nasce il vuoto e si eleva una colonna di liquido. Il livello del liquido nelle due bolle trovandosi allora diverso, si attende alcuni minuti. Se l'apparecchio perde in qualche punto, l'aria esterna vi penetra, la pressione esterna diviene uguale alla pressione atmosferica ed il liquido riprende nelle due bolle il suo livello primitivo. Se, al contrario, l'apparecchio è perfettamente chiuso, la differenza di livello persiste.

Allorquando si è certi che l'apparecchio non perde, si scalda fortemente tutta la parte del tubo da analisi che contiene dell'ossido di rame puro. Quando questa prima porzione del tubo è rossa, si scalda l'estremità posteriore e, a poco a poco, s'avvicina il fuoco fino a che s'arriva al miscuglio dell'ossido di rame colla sostanza. La combustione incomincia allora, e attraverso il tubo di Liebig si vedono svilupparsi delle bolle di gas. Allorchè le bolle divengono troppo rare, si avvicina di nuovo il fuoco, e si continua fino a che il tubo sia riscaldato in tutta la sua lunghezza. Quando la combustione è terminata, l'anidride carbonica cessa di svilupparsi e quella che riempie il tubo viene assorbita in parte dalla soluzione di potassa; la pres-

sione interna diminuisce, il liquido s' inalza in una delle bolle laterali del tubo di Liebig e l'aria esterna penetra nell'apparecchio. Si rompe allora la punta del tubo di combustione; si pone questa punta così aperta in comunicazione, mediante un lungo tubo di cauciù, con un gasometro pieno d'ossigeno e si fa passare pel tubo di combustione una corrente di questo gas. L'ossigeno deve attaversare dapprima degli apparecchi ripieni d' una soluzione concentrata di potassa caustica, poi degli apparecchi con cloruro di calcio, affine di liberarlo dall'anidride carbonica e dal vapore acqueo che potrebbero lordarlo.

L'ossigeno scaccia l'anidride carbonica di cui il tubo di combustione era riempito e compie la combustione nel caso in cui questa sia rimasta incompleta; di più, esso riconduce il rame allo stato di protossido, rendendolo così proprio a servire in una nuova operazione. Si è certi che l'anidride carbonica fu totalmente espulsa dal tubo di combustione quando il gas che si sviluppa all'estremità dell'apparecchio riaccende un fiammifero che presenti ancora alcuni punti in ignizione.

Si arresta allora la corrente gasosa, si smonta l'apparecchio e si fa passare una corrente d'aria nei diversi tubi condensatori aspirando colla bocca per mezzo di un tubo di gomma elastica. Quest'operazione ha per oggetto di scacciare l'ossigeno, che per la sua densità, superiore a quella dell'aria, darebbe un eccesso di peso nelle pesature. Infine si pesa da solo il tubo ad U pieno di cloruro di calcio, ed insieme i due tubi di potassa: l'eccesso di questi pesi sopra quelli degli stessi apparecchi prima dell'esperimento fa conoscere il peso dell'anidride carbonica e dell'acqua che si sono formati. Siano P e P' questi pesi; essendo noto che 11 parti d'anidride carbonica racchiude 3 parti di carbonio, e che 9 parti d'acqua contengono 1 parte d'idrogeno, si calcola col mezzo di due proporzioni i pesi dell' idrogeno e del carbonio, ed infine con altre due proporzioni, si riduce a 100 parti di materia la composizione così trovata.

Quando la sostanza da analizzare è liquida, la si chiude in una piccola ampolla di vetro. A tal uopo si scalda leggermente l'ampolla nella parte più larga e quindi s'immerge nel liquido il tubo affilato che la termina. Se si ha avuto cura di pesare l'ampolla vuota, basta pesarla piena per avere dalla differenza dei due pesi il peso del liquido ch'essa contiene. Quanto al tubo d'analisi, lo si riempie come se si trattasse d'una sostanza solida; soltanto, in luogo di versare la sostanza solida, come si è detto, vi si getta l'ampolla, dopo averne rotta la punta, e si termina di riempirlo introducendovi dell'ossido di rame puro.

Se il liquido è un po' volatile, si può temere che una parte di esso non si decomponga e che resti nell'ampolla un poco di carbonio non bruciato. Per rimediare a questo inconveniente, si colloca nel tubo un pezzo di vetro, e si scaglia l'ampolla con forza, perchè si rompa cadendo su quel pezzo di vetro; il liquido si mescola allora intimamente coll'ossido di rame, e qualunque perdita di carbonio diviene per ciò impossibile. Se la sostanza fosse clorata, bromata, jodata o solforata e la si analizzasse coll'ossido di rame, sarebbe mestieri collocare davanti a quest'ossido una piccola colonna di cromato di piombo per impedire che abbia a formarsi del cloruro, bromuro, o

joduro di rame volatile, che si sommerebbero all'acqua nella pesata, sia dell'anidride solforosa che s'aggiungerebbe all'anidride carbonica. Il cromato di piombo, trasformando questi diversi corpi in cloruro, bromuro, joduro o solfato di piombo fissi, non si ha più da temere l'inconveniente sopraccennato.

Quando il tubo è pieno, si affila la parte che si trova al di là del rame e, col mezzo d'un cannello di gomma elastica, la si mette in comunicazione con uno dei robinetti d'una piccola macchina pneumatica; l'altro robinetto della macchina è unito, col mezzo d'un secondo cannello di gomma, ad un tubo ricurvo, di cui la parte verticale ha per lo meno $0^m,80$ d'altezza e che per la sua parte inferiore conduce il gas in una vaschetta di porcellana piena di mercurio.

Quando tutto è disposto come s'è detto, bisogna dapprima assicurarsi che i cannelli di gomma ed i robinetti sieno a perfetta tenuta. Per ottener ciò si fa funzionare la macchina. S'inalza nel tubo adduttore una colonna di mercurio che deve rimaner stazionaria quando si è cessato di fare il vuoto.

Una volta assicurati che l'apparecchio non perde in alcun punto, si deve scacciare l'aria che racchiude; a tale effetto si fa il vuoto, poi si scalda leggermente la parte del tubo ove si trova il bicarbonato di sodio. Si sprigiona dell'anidride carbonica che ristabilisce la pressione. Si rifà il vuoto, e si continua così l'operazione fino a che il gas che si sprigiona dal tubo durante il riscaldamento del bicarbonato sia interamente assorbito da una soluzione di potassa.

Allorquando l'aria è totalmente eliminata, si colloca al di sopra dell'apertura inferiore del tubo adduttore una campana graduata ripiena di mercurio, nella parte superiore della quale si è introdotta una soluzione concentrata di potassa caustica. Si scalda in seguito la parte del tubo di combustione che racchiude la limatura di rame e quella che racchiude l'ossido di rame puro. Appena che questa parte è rossa, si scalda l'ossido di rame che trovasi in vicinanza del carbonato sodico e grado grado si arriva al miscuglio dell'ossido di rame e della sostanza. Si continua quindi a spingere innanzi il fuoco fino a che il tubo sia scaldato in tutta la sua lunghezza, eccettuandone tuttavia l'estremità posteriore ove trovasi il bicromato di sodio. La sostanza si brucia come nell'analisi ordinaria; si produce del biossido d'azoto, e questo gas, al contatto del rame, passa allo stato d'azoto che va nella campana graduata.

Appena che lo sviluppo gasoso s'arresta, si scalda il bicarbonato di sodio, per produrre una corrente di gas carbonico che spazza via l'azoto contenuto nel tubo. Terminata questa operazione, si misura il gas contenuto nella campana; questo gas consiste in azoto puro, l'anidride carbonica essendo stata assorbita dalla soluzione alcalina; per determinare il suo volume lo si travasa in un tubo graduato di piccolo diametro che si colloca sul bagno d'acqua. Il gas si satura così di vapori d'acqua, di cui è facile tener conto se si conosce la temperatura, e così si evita l'incomodo d'essere obbligati ad essiccarlo.

Quando la sostanza è azotata, durante la combustione si forma del biossido d'azoto. Questo gas, al contatto dell'ossigeno, si converte in acido azotico, e quest'ultimo corpo si deposita sia nel tubo destinato a raccogliere l'acqua,

allo stato d'acido azotico, sia nel tubo di Liebig allo stato d'azoto e d'azotiti alcalini; l'analisi si trova perciò falsata. Si rimedia a questa causa d'errore, collocando nella parte anteriore del tubo di combustione una piccola colonna di rame metallico, che si scalda al rosso. Questo metallo assorbe l'ossigeno del biossido d'azoto, ed il gas si trova ricondotto allo stato d'azoto, che non può più nuocere.

Il signor Piria ha introdotto nell'apparecchio testè descritto la seguente modificazione. Il tubo d'analisi di cui esso si serve è aperto alle sue due estremità e diviso in due parti da un turacciolo d'amianto. La parte anteriore, piena d'ossido di rame, è mantenuta al calor rosso. Nella parte posteriore, si colloca una piccola navetta che contiene la sostanza da analizzare. Si scalda la parte del tubo ov'è collocata la navetta, dopo aver stabilito una corrente d'ossigeno puro e secco. Alla fine dell'operazione, il tubo deve, come d'ordinario, essere scaldato su tutta la sua estensione.

La sostanza brucia a sua volta sotto l'influenza della corrente d'ossigeno e dell'ossido di rame. Piria consiglia inoltre di terminare l'apparecchio con un vaso aspiratore che rende la pressione interna più debole della pressione atmosferica. Usando d'un tale ripiego non si ha più da temere che l'anidride carbonica s'infiltri entro i pori del tappo d'amianto. Gli è, al contrario, l'aria atmosferica che tende a produrre quest'effetto.

Per mostrare l'utilità di questa precauzione, Piria fece vedere che nelle analisi ordinarie una parte dell'anidride carbonica è assorbita dal turacciolo. Infatti, se si colloca il turacciolo stesso in un vaso che contenga dell'acqua di calce e si mette il tutto sotto il recipiente della macchina pneumatica, si vede svolgersi un gas che imbianca l'acqua di calce.

Dosatura dell'azoto. — L'azoto si dosa tanto in volume, quanto allo stato d'ammoniaca. Essendo il primo di questi procedimenti il solo generale non descriveremo che questo.

Dosatura dell'azoto in volume. — Per dosare l'azoto, si fa uso d'un tubo di $0^m,90$ di lunghezza e dello stesso diametro di quello che s'impiega per la dosatura del carbonio. Nel fondo di questo tubo, si pone una certa quantità di bicarbonato di sodio, poi si versa un poco d'ossido di rame puro, dopo ciò vi si introduce sia la sostanza solida, che si mescola con una nuova quantità d'ossido di rame, sia la sostanza contenuta in un'ampolla; ciò fatto, si aggiunge una colonna d'ossido di rame puro, come se si trattasse di una analisi ordinaria; soltanto si fa seguire questa colonna da un'altra di rame in trucioli.

Quando si conosce il volume gasoso, bisogna ridurre questo volume alla temperatura e pressione normale. Vi si perviene facendo uso della formula seguente, ove v indica il volume osservato e v' quello corretto:

$$v' = \frac{v(H - f)}{760\,(1 + 0{,}00367t)}$$

Moltiplicando il volume corretto per 0,0012562, peso in frazioni di grammo di un centimetro cubo d'azoto, si trova il peso dell'azoto raccolto nell'esperimento, peso che si riferisce a 100 parti di materia con una semplice pro-

porzione. La lettera *H*, nella formula precedente, rappresenta la pressione barometrica al momento dell'osservazione, la lettera *f*, la tensione del vapore acqueo alla temperatura *t* dell'ambiente. I valori di *f* sono stati calcolati da Regnault che ha compilato delle tavole, come anche per il denominatore 760 $(1 + at)$. Quelle tavole comprendono questi diversi valori per tutte le temperature comprese fra 0° e 30°.

Il procedimento d'analisi che abbiamo descritto contiene cause d'errore che necessita eliminare. Avviene qualche volta che una piccola porzione di biossido d'azoto sfugga all'azione riduttrice del rame. Siccome questo gas non racchiude che la metà del suo volume d'azoto, si deve sempre assicurarsi se ve ne ha nella campanella, ed in questo caso determinarne la proporzione.

Dopo aver misurato il gas, come si disse, si trasporta la campanella in un vaso che contiene sia del solfato di ferro, sia del permanganato di potassio. Il biossido d'azoto è allora assorbito. Si misura l'azoto puro che resta, e la differenza fra il nuovo volume ed il volume primitivo indica la quantità di biossido d'azoto scomparso. Si aggiunge allora al volume d'azoto puro determinato un volume eguale alla metà di quello del biossido d'azoto e si compie il calcolo come s'è detto.

Dosatura del cloro e del solfo. — Per dosare il *cloro* d'una materia organica, la si scalda al rosso scuro, con della calce viva purissima, in un lungo tubo di vetro poco fusibile. S'immerge in seguito il tubo ancora caldo in un bicchiere contenente dell'acqua. Il tubo si spezza, la calce si precipita; la si scioglie nell'acido azotico allungato e si filtra, indi si aggiunge dell'azotato d'argento. Si forma del *cloruro d'argento*, che si raccoglie, si lava e si pesa dopo averlo fuso.

Per dosare il *solfo*, lo si fa passare allo stato d'acido solforico che si combina colla barite. A tal uopo, si scalda la materia a 150° in un tubo chiuso, con dell'acido azotico di densità eguale a 1,2; si scioglie nell'acqua la materia così scaldata, e si dosa nel liquido l'acido solforico allo stato di *solfuro di barite*.

Modo di stabilire la formula chimica e di determinare gli equivalenti. — L'analisi elementare dei *composti organici* d'un corpo era certamente un grande progresso in questa parte della chimica; tuttavia non risultava che si potessero dedurre da questa cognizione delle conseguenze di grande portata; tutto ciò che si era potuto concludere si riduceva a separare i composti organici in classi distinte, secondo il rapporto che esisteva fra l'*ossigeno* e l'*idrogeno:* 1.° quelli nei quali questi due corpi esistevano in proporzioni opportune per formar dell'acqua; 2.° quelli nei quali la quantità d'ossigeno era in eccesso su queste proporzioni; 3.° infine quelli nei quali era, al contrario, l'idrogeno che si trovava in eccesso.

Ma dopo che Berzelius imaginò di rappresentare ciascun corpo semplice con un simbolo, ed i composti di questi corpi con formule razionali, e che se ne fecero dei *composti organici*, questa nuova via dischiuse allo studio della chimica organica un campo per così dire senza limiti. Quelle formule permisero non solo di stabilire dei rapporti di famiglia fra i diversi composti, ma eziandio d'apprezzare con certezza la loro costituzione reale, di prevedere le separazioni che si potrebbero operare in questa costituzione per produrre altri corpi conosciuti, come pure tutte le trasformazioni che sarebbe possibile di

far loro subire. Allora soltanto i risultati hanno acquistato tutto il loro valore. Alcuni esempi serviranno a chiarire queste osservazioni.

Si è veduto un esempio del come si scindano certi corpi quando ci siamo occupati della preparazione del gas delle paludi o *idrogeno protocarbonato* (*Metalloidi*, pag. 129): l'*acido acetico* o *aceto*, è rappresentato dalla formula $C^4H^3O^3$,HO ovvero $C^4H^4O^4$, il *gas delle paludi* da C^2H^4; l'*acido carbonico* da CO^2; ora

$$C^2H^4 + 2(CO^2) \text{ o } C^2O^4 = C^4H^4O^4;$$

aonde, trattando l'acido acetico con un corpo capace d'impadronirsi dell'acido carbonico che può produrre l'acido acetico, e ajutandosi col calore che decompone tutti i corpi organici, si potrà ottenere il gas delle paludi: ciò che il ragionamento dedotto dall'ispezione della formula indicava, l'esperimento l'ha verificato. Senza la formula, l'esperimento non si sarebbe tentato, e si sarebbe ancora ridotti, per avere il gas idrogeno carbonato, a raccoglierlo agitando il pantano delle acque stagnanti.

L'*essenza d'aglio* ha per formula C^6H^5S, quella dell'*essenza di senape* è $C^8H^5NS^2$; ora il *solfocianogeno* è rappresentato da CyS o C^2NS: in base a ciò si può dunque considerare l'essenza di senape come il solfocianuro dell'essenza d'aglio, avente per formula: C^6H^5S,C^2NS. Se il ragionamento è giusto, applicando qui, come nella chimica inorganica, la legge di Berthollet, si potrà facilmente ottenere l'essenza d'aglio, che è volatile, trattando quella di senape con una solfobase energica e fissa, come sarebbe il solfuro di potassio. Queste previsioni dedotte dall'osservazione delle formule di quelle due essenze, furono tradotte in fatto da Gerhardt; l'operazione seguente rappresenta la reazione:

$$C^6H^5S,C^2NS + KS = KS,C^2NS + C^6H^5S.$$

Per trovare l'equivalente d'un composto organico, fa d'uopo incominciare col determinare quale è il rapporto esistente fra gli equivalenti dei diversi componenti dei corpi organici, di cui l'analisi ha data la composizione in centesimi; il che si ottiene col dividere le quantità trovate di ciascuno di questi corpi pel peso del loro equivalente. Prendiamo ad esempio l'acido acetico, del quale abbiamo citata la formula. L'analisi gli trova la composizione seguente:

Carbonio	40,00
Idrogeno	6,67
Ossigeno	53,33
	100,00

Dividendo quei numeri per gli equivalenti corrispondenti, si trova per il carbonio $\frac{40,00}{6} = 6,666$, per l'idrogeno $\frac{6,67}{1} = 6,67$, per l'ossigeno $\frac{53,33}{8} = 6,66$; dal che risulta che, in questo acido, i tre corpi sono combinati in equivalenti eguali: si potrà quindi rappresentarlo con CHO, o $C^2H^2O^2$, o $C^3H^3O^3$, ecc. Questo calcolo indica solo, come si vede, il rapporto, in equivalenti, dei diversi com-

ponenti, ma non la formula reale del composto, poichè dopo ciò si potrebbe prendere uno qualunque di quelli che abbiamo citato senza alterare quel rapporto.

Bisogna quindi aver altri riguardi per scegliere quella che sola deve rap-

Fig. 189. — Fabbricazione del vino.

presentare questo composto, vale a dire il suo equivalente: non si può ottenere questo risultato che determinando l'equivalente del composto.

I processi variano secondo la natura della sostanza: se essa è acida, si agisce per mezzo dell'analisi di un certo numero di sali, che devono essere moltiplicati assai per servirsene di controllo, e nello stesso tempo, far cono-

scere se l'acido contiene o no dell'acqua di costituzione o dell'acqua di idratazione, od infine dell'acqua sotto questi due stati. Se la sostanza è basica, egli è ancora per mezzo dei sali che la base forma coi diversi acidi che si giunge a determinare il suo vero equivalente.

Ma se la materia è indifferente, questa determinazione è più difficile, ed è necessario ricorrere a dei mezzi che variano a seconda delle attitudini del composto che si studia: quando i composti sono volatili senza decomposizione gli è per mezzo della densità dei loro vapori che si può stabilire la formula che corrisponde a 2 od a 4 volumi di vapore. Dividendo per 2 o per 4 la somma delle densità dei vapori o del gas che costituiscono il composto, si deve arrivare alla sua densità trovata esperimentalmente, e che trovasi così controllata.

I migliori metodi impiegati per trovare la densità dei vapori furono ideati da Gay-Lussac e Dumas. Noi però non entreremo nei particolari di questi processi lunghi e minuziosi.

Legge delle sostituzioni. — Fra i reagenti impiegati nella trasformazione delle *materie organiche*, il *cloro* è uno di quelli che ci conduce ai risultati più importanti. Noi abbiamo visto altrove, che facendo agire il *cloro* sul *liquore degli Olandesi* o *cloruro d'etileno* ($C^4H^4Cl^2$), si può togliergli successivamente 1, 3, 4 equivalenti d'idrogeno, e che ciascun equivalente d'idrogeno levatogli viene surrogato da 1 equivalente di cloro in modo che si hanno le reazioni.

$$C^4H^4Cl^2 + Cl^2 = HCl + C^4H^3Cl^3,$$
$$C^4H^3Cl^3 + Cl^2 = HCl + C^4H^2Cl^4,$$
$$C^4H^2Cl^4 + Cl^2 = HCl + C^4HCl^5,$$
$$C^4HCl^5 + Cl^2 = HCl + C^4Cl^6.$$

In tutti questi corpi, le proprietà fisiche e chimiche presentano la più grande analogia: il punto di ebollizione si eleva lentamente; così, mentre $C^4H^4Cl^2$ bolle a 82°,5, $C^4H^3Cl^3$ bolle a 115°; $C^4H^2Cl^4$ a 137°; C^4HCl^5 a 153°; C^4Cl^6 a 182°.

Sotto l'influenza di una soluzione alcoolica di potassa, ciascuno di questi composti perde dell'acido cloridrico e dà un corpo che non è altro che il gas oleofacente C^4H^4, primitivamente impiegato per la preparazione del *cloruro d'etileno*, $C^4H^4Cl^2$, e nel quale uno o più equivalenti d'idrogeno sono stati surrogati da altrettanti equivalenti di cloro.

$$C^4H^4Cl^2 = HCl + C^4H^3Cl, \qquad C^4H^2Cl^4 = HCl + C^4HCl^3.$$
$$C^4H^3Cl^3 = HCl + C^4H^2Cl^2, \qquad C^4HCl^5 = HCl + C^4Cl^4.$$

In tutti questi corpi, il *cloro* ha perduto la proprietà d'essere svelato dal suo reagente ordinario, l'azotato d'argento.

Dumas segnalò pel primo l'importanza di codeste reazioni; ne fissò le regole nella legge seguente, conosciuta sotto il nome di *legge delle sostituzioni*.

Quando un corpo idrogenato è sottoposto all'azione disidrogenante del cloro, del bromo, del jodio, ecc., per ciascun atomo d'idrogeno che esso perde, guadagna un atomo di cloro, di bromo, di jodio, ecc.

L'azione è la stessa, sia che il corpo contenga dell'ossigeno, come l'aldeide,

sia che non ne contenga; a meno tuttavia che l'ossigeno e l'idrogeno non si trovino allo stato di acqua, come nell'alcool; in quest'ultimo caso l'idrogeno tolto non è surrogato dal cloro.

$$\underset{\text{Aldeide.}}{C^4H^4(O^2)} + 6Cl = \underset{\text{Cloralio.}}{C^4HCl^3(O^2)} + 3HCl \qquad \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^4(H^2O^2)} + 2Cl = \underset{\text{Aldeide.}}{C^4H^4(O^2)} + 2HCl$$

Corpi omologhi. — Grazie all'impiego dei metodi generali, si è potuto arrivare a stabilire le basi di una classificazione fondata sulle funzioni chimiche dei corpi e sulle relazioni generali che un certo numero di essi presentano gli uni cogli altri. Gli è così, per esempio, che si potè unire con l'*etileno* C^4H^4, un certo numero di carburi, C^6H^6, C^8H^8, $C^{10}H^{10}$, che differiscono gli uni dagli altri di C^2H^2. I corpi nei quali si trova una simile relazione hanno delle proprietà somiglianti; vengono chiamati *omologhi*, ed il loro complesso costituisce ciò che si chiama una *serie omologa*.

Classificazione delle sostanze organiche. — Le sostanze organiche possono classificarsi a norma delle loro funzioni chimiche, in un certo numero di gruppi che derivano da un piccolo numero di corpi chiamati *alcool*.

Gli *alcool* sono principii neutri formati di carbonio, idrogeno ed ossigeno, capaci di combinarsi direttamente agli acidi con eliminazione d'acqua, formando dei composti neutri chiamati *eteri*. Gli *eteri* così formati riproducono fissando dell'acqua, l'alcool e l'acido che servirono a dar loro origine.

Agli *alcool* si collegano i *fenoli*, che hanno una funzione distinta da quella degli alcool propriamente detti, ma che formano come essi degli eteri, combinandosi agli acidi con eliminazione d'acqua. (Troost.)

CAPITOLO II.

Alcool e suoi derivati, Eteri composti, Eteri semplici, Eteri misti, Etileno, Aldeide, Acetone, Acido acetico, Derivati azotati.

Alcool ($C^4H^6O^2 = C^4H^4(H^2O^2)$. *Equivalente in peso = 46; in volume = 4*). — L'alcool è uno dei corpi i più importanti della chimica organica; non solo per le sue numerose applicazioni, ma anche perchè è il tipo di una classe intera di corpi, ai quali oggidì si collegano, sia direttamente, sia pei loro derivati, quasi tutti i composti della chimica organica.

L'*alcool* si forma nell'atto detto della *fermentazione*, per la trasformazione del *glucosio* o degli zuccheri che possono convertirsi in glucosio. Nel XIV secolo si cominciò ad ottenerlo dalla distillazione del vino. La sintesi totale dell'*alcool* fu operata in differenti maniere: il *cloruro d'etilo* può essere trasformato in alcool, e siccome lo si ottiene coll'*idruro d'etilo*, il quale a sua volta

deriva dal *gas delle paludi* e che la sintesi di questo venne fatta per mezzo del *solfuro di carbonio*, dell'*idrogeno solforato* e del *rame*, si vede che l'alcool può ottenersi coll'ajuto degli elementi della natura minerale. Parimenti il gas *etileno*, C^2H^4, *gas oleofacente*, una delle parti che costituiscono il gas illuminante, venendo sbattuto con acido solforico concentrato, finisce per combinarvisi; il prodotto della reazione, che si chiama *acido solfovinico* o *etilosolforico*, essendo distillato con acqua, si scompone in acido solforico ed *alcool*, che passa nella distillazione.

Queste reazioni, che mostrano gli spedienti della scienza, la quale arriva a ricostituire dei composti prodotti dalla natura organica, non hanno che un interesse scientifico, il procedimento per mezzo del quale si ottiene l'*alcool* è quello che si conosce da molto tempo: trasformazione delle materie zuccherate in liquidi alcoolici, e distillazione di questi liquidi per ritirarne l'alcool più o meno allungato d'acqua.

La trasformazione dei succhi zuccherati in liquidi alcoolici ha luogo nell'atto della *fermentazione*, fenomeno ancora oscuro oggidì, e che da lungo tempo ha esercitato la sagacità degli studiosi. Nello stato attuale della scienza ciò che si intende per questo nome non richiama per nulla l'origine della parola, che indicava solamente uno dei fenomeni esterni della metamorfosi degli zuccheri in alcool. Esso viene infatti da *fervere* (bollire), e serviva in origine ad indicare il ribollimento, l'ebollizione, per così dire, occasionata dallo sprigionarsi del gas che accompagna la fermentazione.

Per *fermentazione vera* si deve intendere una reazione chimica nella quale un *composto organico* (materia fermentabile) si modifica e si trasforma in un senso determinato, sotto l'influenza di un essere organizzato, vivente, vegetale od animale, che si chiama il *fermento* e che non fornisce nulla della sua propria sostanza ai prodotti della materia fermentabile. Laonde una piccola quantità di fermento può produrre la metamorfosi di una quantità considerevole di sostanza.

Ad ogni fermentazione corrisponde un fermento speciale. La fermentazione alcoolica ha per agente un essere organizzato vegetale; siccome esso si sviluppa facilmente nel malto d'orzo fermentato che serve alla preparazione della birra, viene indicato col nome di *lievito di birra*. È costituito da un ammasso di cellule di 1/100 di millimetro di diametro, le quali seminate in un succo zuccherato, in presenza di fosfato e di sali ammoniacali, si sviluppano e si moltiplicano per gemme; nel tempo stesso che ha luogo questo sviluppo, il glucosio si distrugge, e l'acido carbonico e l'*alcool* compariscono in seno del miscuglio; 94 parti di glucosio su 100 si scindono in alcool e acido carbonico:

$$C^6H^{12}O^6 = 2(C^2H^6O) + 2CO^2.$$

Le altre sei parti contribuiscono, da un lato a fornire della *glicerina* e dell'*acido succinico*, che sono termini costanti della fermentazione alcoolica, dall'altro lato, a nutrire il lievito, che aumenta di peso e racchiude maggior numero di cellule, delle quali rapisce gli elementi allo zucchero. La trasformazione del *glucosio* in *alcool* è dunque correlativa allo sviluppo del lievito

di birra; nullameno questo non è un agente indispensabile. Se si abbandona in una stufa dello zucchero di canna o del glucosio con carbonato di calce ed una materia azotata d'origine animale, escludendone l'aria atmosferica, si vede prodursi dell'*alcool*, senza che in un momento qualsiasi dell'esperimento, i globuli di lievito si manifestino.

Tutti i succhi zuccherini racchiudono del glucosio od un zucchero trasformabile in *glucosio*, e nello stesso tempo delle materie azotate, dei fosfati, dei sali ammoniacali; venendo sottoposti ad una temperatura di 25° a 35° forniscono dell' *alcool*, dell' acido carbonico, ed il lievito di birra vi comparisce. Tali sono il succo dell'uva, della barbabietola, della canna da zucchero, il mosto ottenuto colla saccarificazione della fecola. I liquidi alcoolici che risultano vengono assoggettati alla distillazione per estrarne l'alcool. Noi abbiamo parlato a lungo di questa operazione e degli apparecchi che oggidì sono in uso nella Fisica, trattando del calorico e perciò non ne riparleremo.

L'alcool del commercio contiene sempre una quantità più o meno considerevole d'acqua. Quando non ne contiene che dal 10 al 15 per 100 del suo volume si chiama *spirito di vino;* quando ne ha da 48 a 50 per 100 lo si chiama *acquavite.* L'alcool puro o anidro è detto *alcool assoluto.* In questo stato l'alcool è liquido, incoloro, ha un odore debole ma penetrante, e che inebbria; il suo sapore è bruciante, è mobilissimo, arde con fiamma poco visibile, è molto igrometrico ed assorbe rapidamente l'acqua colla quale si mescola in qualunque proporzione; durante il miscuglio la temperatura si eleva alcun poco, ed il miscuglio subisce una diminuzione di volume che continua fino a che si abbia aggiunto 116 d'acqua, in volume, a 100 di alcool; poi la contrazione cessa.

Il calore rosso decompone il vapore d'alcool. Al contatto dell'aria l'alcool non si altera punto, a meno che non contenga qualche sostanza organica alterabile; il suo vapore in contatto col nero di platino, assorbe l' ossigeno e si cambia in *aldeide* ed in *alcool acetico.* Se si fissa nel lucignolo di una lampada ad alcool una spirale di platino, la si lascia scaldare alla fiamma per qualche tempo e poi si spegne la lampada, il vapore d' alcool che sale brucia lentamente mantenendo la spirale arroventata: se si condensano i vapori che risultano da questa combustione e che diffondono un odore particolare, si raccoglie un liquido, miscuglio di *aldeide*, *acido acetico* e *formico* che si è chiamato *acido lampico.*

Il cloro secco, passando attraverso l'alcool assoluto, lo decompone, producendo una sostanza clorata ed infine del *cloralio;* il bromo si scioglie nell'alcool, indi agisce nella maniera medesima del cloro; il jodio si scioglie in gran quantità; scaldando si forma dell'*acido jodidrico* e dell' *etere jodidrico* o *joduro d'etilo.*

L'*alcool* può sciogliere piccole quantità di solfo o di fosforo. Gli acidi producono più o meno facilmente degli *eteri semplici* o *composti.* Gli acidi idrici producono dei *cloruri*, dei *bromuri*, ecc., d'*etilo* o *eteri cloridrici*, *bromidrici*, ecc. L'acido nitrico ha tuttavia una azione speciale, che varia secondo il suo stato di concentrazione; di maniera che può dare gli *eteri nitrici* o *nitrosi* o gli acidi *acetico* e *ossalico.*

L'*alcool* scioglie gli alcali caustici; la soluzione è colorata in bruno; per

effetto del calore si produce sempre un poco d'acetato alcalino ed una materia resinosa. L'alcool scaldato colla calce unita alla potassa od alla soda si trasforma in *acido acetico*.

Un certo numero di sali sono solubili nell'alcool e possono cristallizzarvisi; alcuni ritengono allora più o meno d'alcool, che fa lo stesso ufficio dell'acqua di cristallizzazione; si dà loro il nome di *alcoolati*. Alcuni sali ammoniacali, cloridrato e jodidrato, scaldati sotto pressione coll'alcool ad una temperatura elevata in tubi chiusi alla lampada, lo cambiano in *etere* e tanto più completamente quanto più la temperatura è elevata. In questo caso la soluzione acquosa di un sale formato dà una base complessa e che si chiama *etiloammoniaca*, mentre che lo strato superiore è l'etere. Il cloruro di zinco sciolto nell'alcool un po' diluito dà per mezzo della distillazione una grande quantità d'etere; ma se il cloruro è anidro e l'alcool assoluto, la distillazione dà nello stesso tempo *alcool, etere cloridrico* e *acido cloridrico*.

L'alcool non scioglie in generale nè i solfiti nè i carbonati, tuttavia se è allungato con una certa quantità d'acqua qualche solfato vi si scioglie. Scioglie facilmente gli eteri, le resine, gli olii essenziali ed anche le materie grasse, quantunque meno facilmente delle altre sostanze; scioglie pure lo zucchero, tutti gli alcali ed un grande numero di acidi organici.

Quando vi si immergono delle sostanze organizzate, degli animali, dei frutti, degli organi separati di corpi d'animali, ecc., l'alcool toglie loro l'acqua, coagula l'albumina e li conserva preservandoli così da ogni alterazione: gli è con questo mezzo che si conservano i pesci, i rettili ed i diversi organi degli animali nei gabinetti d'anatomia, ed i frutti esotici nelle collezioni di botanica. Injettato nelle vene di un animale, determina immediatamente la morte. Per conservare intatte le piante degli erbarii, si immergono per qualche tempo nell'alcool in cui si è sciolto un poco di sublimato corrosivo; si usa lo stesso mezzo per gli insetti allo scopo di preservarli egualmente dall'attacco di altri insetti.

Nei laboratori, l'*alcool* è spesso impiegato per separare certi composti e per analizzarli o per farne l'estrazione; per purificare la potassa e la soda caustica, e per l'alimentazione delle lampade, sia a lucignolo semplice, sia a doppia corrente, quando si deve portare al calor rosso un crogiuolo di platino o di porcellana. In farmacia esso serve a preparare certe tinture che si chiamano *alcoolati* ed i diversi *eteri*. Nelle arti è impiegato per la fabbricazione del *fulminato di mercurio*, per trattare la *pirossilina* e per estrarre il *collodio* aggiungendovi dell'etere. Gli è per mezzo dell'alcool che si preparano i liquidi aromatici, come l'acqua di Colonia, di Felsina, ecc., i saponi trasparenti, i frutti all'acquavita, i liquidi alcoolici zuccherati o no, ecc.

Bevande fermentate: Vino, birra, acquavite. — Spremere il succo dei grappoli e mettere in serbo quello che non si beve immediatamente, era, osserva giustamente Hœffer, un'idea che poteva presentarsi alla mente del primo venuto. Bastava conservare questo succo in vasi aperti per farlo fermentare e convertirlo in vino. La Bibbia ci mostra, quasi nell'infanzia del mondo, Noè che coltivava la vite e faceva del vino (fig. 188 a pag. 481). Una cosa degna di osservazione è questa, che la parola ebraica che indica il vino significa, secondo la sua etimologia, *prodotto della fermentazione*, e questa

stessa parola la troviamo con leggiere modificazioni non solo in tutte le lingue semitiche (fenicia, siriaca, araba) ma in tutti gli idiomi indo-europei.

Il vino, come semplice prodotto della fermentazione alcoolica si offrì dunque in qualche modo spontaneamente a quelli che pei primi ne fecero uso. Noi lasciamo qui, ben inteso, da parte i raffinamenti che apportò più tardi l'industria. Ma per far adottare il vino come bevanda, necessitò sottomettere il palato ad una vera educazione; poichè tutte le cose, anche quelle che finiscono per solleticare il palato, ripugnano naturalmente all'uomo che non ne ha l'abitudine. Parimenti l'acquavite non fu per molto tempo che un medicamento; e per più di un secolo non si potè assuefarsi al gusto della patata.

Il succo dei tralci ebbe ben presto i suoi succedanei. Il succo della patata e quello d'altri vegetali furono trasformati in liquori alcoolici colla fermentazione. I cereali non servirono solamente a dare il pane; si fecero fermentare nell'acqua per ritirarne una bevanda inebbriante. La birra era una bibita amata da nazioni le più diverse: essa era in uso presso gli Egiziani ed i Galli. I Germani, al dire di Tacito, « fabbricavano una bevanda coll'orzo, convertito per la fermentazione in una specie di vino. » Difatti, era della vera birra. Affrettiamoci ad aggiungere che essendo il luppolo di uso più recente, la birra degli antichi doveva inacidirsi più facilmente.

Togliamo dal dotto libro del signor Maigne (1), la storia della fabbricazione del vino e della birra.

« Il vino propriamente detto è il liquido alcoolico che si ottiene facendo fermentare il succo dell'uva.

« È la bevanda più preziosa e più energica delle popolazioni laboriose. Il suo uso moderato risparmia la metà del pane. Una botte di vino vale un sacco di farina, dice un proverbio; ma più del pane, il vino stimola il corpo, riscalda il cuore, sviluppa le idee e lo spirito di sociabilità, imparte l'attività, e la contentezza nel lavoro. Nessun'altra bevanda potrebbe surrogarlo. Laonde verrà giorno in cui esso costituirà la bevanda alimentare dei pasti di famiglia in tutti i luoghi ove l'incivilimento estenderà i suoi benefici.

« Esiste un numero infinito di varietà di vini, che differiscono fra di essi pel colore, il sapore e la forza, sebbene racchiudano in generale gli stessi principii costituenti, ma in proporzioni assai diverse. Le qualità che li distinguono provengono non solo dalla diversità delle ceppaje, ma eziandio da una infinità di circostanze accessorie, come il clima, l'esposizione, la natura del suolo, il modo di coltura, l'andamento delle stagioni nelle epoche che esercitano maggior influenza sulla formazione e la maturazione del frutto, i processi di fabbricazione, ecc. Sotto questo rapporto la Francia fu così mirabilmente dotata dalla Provvidenza, che essa produce delle specie di vini che, per la loro diversità, bastano a tutti i gusti, a tutti i bisogni, dai vini più comuni per l'uso del povero, fino a quelle bevande sceltissime, chiamate volgarmente *grandi vini,* il cui prezzo eccessivamente elevato ne riserva l'uso alle famiglie più opulenti.

« Il vino racchiude in sè un grandissimo numero di sostanze. La maggior parte preesistono nel succo dell'uva o *mosto;* le altre sono il risultato della

(1) Maigne, *Arti e manifatture* (E. Belin, editore).

fermentazione. Citeremo solamente: l'*acqua*, l'*alcool*, il *tannino*, l'*acido tartarico*, l'*acido* e l'*etere acetico*, l'*acido* e l'*etere enantico*, il *cremor di tartaro*, ed i *principii coloranti*. Di tutte queste sostanze, l'acqua è la più abbondante: i vini rossi buoni ne contengono 878 per 1000. L'*alcool* proviene dalla decomposizione dello zucchero contenuto nell'uva. È a questo elemento che il vino deve la sua forza e la sua proprietà inebbriante, più esso ne racchiude, e più ha diritto alla denominazione di vino generoso. La sua proporzione varia da 5 a 18 per 100 nei vini naturali. Il tannino è fornito dalle vinacce, cioè dai grappoli, dalle bucce e dai semi dell'uva; esso imparte al vino un sapore aspretto e concorre coll'alcool a comunicargli la proprietà di conservarsi e di sopportare i trasporti lontani. L'*acido acetico* e l'*etere acetico* si formano a spese dell'alcool, e provengono quasi sempre da una fermentazione troppo attiva o troppo prolungata. L'*acido enantico* è dovuto all'ossidazione delle materie grasse del mosto, e si trasforma in *etere* per la sua reazione sull'*alcool:* esso è quello che comunica al vino quell'odore vinoso tanto caratteristico. Quanto al *profumo* o all'*aroma* speciale proprio ad ogni qualità scelta, od almeno a certe qualità scelte, finora è sfuggito alle ricerche dei chimici. L'*acido acetico*, l'*acido malico* e il *cremor di tartaro* danno al vino del crudetto; ma, siccome il tartaro si depone a poco a poco, si capisce perchè i vini diventano migliori invecchiando. Il colore dei vini rossi proviene da un principio colorante azzurro che esiste nel mosto, e che gli acidi liberi hanno fatto passare al rosso. Questo principio azzurro sembra derivare esso stesso da un principio colorante primitivamente giallo, che si modifica a poco a poco sotto l'azione combinata della luce e dell'aria, ed è alle rispettive proporzioni di questi due principii che sono dovute le svariatissime gradazioni di colore che presentano le diverse specie di vini. Siccome la materia colorante risiede nella buccia dell'uva, si esalta spesso il colore di certi vini lasciando che il mosto riposi lungamente sulle pellicole, e ritardando la fermentazione con un'addizione di gesso. È in questo modo, che nei dipartimenti del Mezzogiorno della Francia, si ottengono quei vini molto oscuri, quasi neri, che si chiamano *vini di colore*, o *vini tintorii*, e mediante i quali si colorano i vini la cui tinta è troppo pallida, e si trasformano i vini bianchi in vini rossi. Si sa che invecchiando i vini si spogliano della maggior parte della loro materia colorante, e che prendono allora una tinta speciale che si indica sotto il nome di *pelle di cipolla*.

« La fabbricazione del vino, o la *vinificazione*, ha per oggetto di trasformare il succo dell'uva in vino, mediante la fermentazione. Perchè l'uva possa dare un liquido spiritoso, bisogna schiacciarla affinchè i funghi microscopici, che devono agire come fermento e che sono sparsi sulla superficie esterna degli acini, possano mescolarsi al mosto ed incontrare così l'ambiente favorevole al loro sviluppo. Questo è lo scopo della *pigiatura*. Quest' operazione che è la prima della vinificazione, consiste nel calpestare il prodotto della vendemmia in grandi tine di legno o di pietra, oppure, ciò che è più economico, più rapido, più pulito, a sottometterla all' azione dei torchi a cilindro (fig. 189 a pag. 489). Tuttavia in molte località, e generalmente dappertutto dove si vogliono ottenere dei vini di qualità superiore, si toglie per prima cosa dall'uva il peduncolo legnoso, chiamato comunemente *grappolo*, perchè esso

comunica al liquido un'astringenza troppo grande. Questa manipolazione si chiama *sgranellatura*. Per effettuarla, si gettano le uve in una tinozza poco elevata, si agitano circolarmente con una specie di forca a tre denti, e si tolgono i grappoli, mano mano che gli acini si sono staccati. Altre volte, si mettono le uve in un crivello formato di filo di ferro, di bacchette di vimini od anche semplicemente di corda, e posto disopra ad una tinozza, e si voltano e si rivoltano in ogni senso colle mani. Si capisce che gli acini si separano e cadono nella tinozza, mentre i grappoli restano sul crivello.

Fig. 190. — Fabbricazione del vino di Sciampagna.

« Ottenuto il mosto e distribuitolo in grandi tine, la fermentazione non

tarda a stabilirsi. Si capisce che essa incomincia dall'apparizione di piccole bolle d'acido carbonico che vengono a scoppiare alla superficie. Questo primo fenomeno è accompagnato da due altri; un aumento di calore ed un' agitazione, che partendo dal centro si comunica successivamente di strato in strato a tutta la massa. Nello stesso tempo l'acido carbonico si sviluppa in sì grande abbondanza che ne risulta una specie di ebollizione; esso solleva gli avanzi solidi del frutto ed una densa schiuma, di modo che a poco a poco sulla superficie del liquido si forma una crosta emisferica che si chiama *cappello*. Infine, l'effervescenza diminuisce a poco a poco ed il cappello si abbassa. Allora lo si spezza, sia con una pertica, sia, il che è pericoloso, facendo scendere nella tina un uomo, affinchè calpesti le materie per mescolarle e rianimare la fermentazione. Quando non si producono più bolle, quando il mosto, come si dice, non *bolle* più, il liquido si trova colorato in rosso; ha perduto la sua dolcezza ed ha acquistato il sapore vinoso; in altri termini si è cangiato in vino. La durata di questa trasformazione è molto variabile. Difatti, certi vini non possono sopportare la tina più di sei o sette giorni, mentre altri non sono abbastanza formati dopo una diecina di giorni. Per alcuni anzi si è obbligati a provocare od almeno ad attivare la fermentazione. È ciò che succede, specialmente quando l'uva è troppo matura o non lo è abbastanza. Nel primo caso essa non contiene una proporzione bastante d' acqua, e bisogna aggiungerne. Nel secondo, è troppo acquosa e non contiene zucchero bastante. Fa mestieri allora togliere l'eccesso d' acqua mescolando col mosto, sia del gesso, sia una certa quantità dello stesso mosto ridotta coll' evaporazione al quarto od al quinto del suo volume primitivo, sia una proporzione di zucchero che varia da 6 a 10 chilogrammi e mezzo per ettolitro.

« Appena il vino cessa di fermentare, si procede alla *svinatura*. Quest'operazione consiste nell' estrarlo dalle tine e distribuirlo in botti poste, per quanto è possibile, in una cantina nè troppo asciutta nè troppo umida, esposta a tramontana e lontana da tutto ciò che potrebbe produrre delle leggiere scosse. Il vino tuttavia è ancora torbido e la sua fermentazione non è interamente compiuta, perchè vi resta una piccolissima quantità di zucchero che la sua dimora nella tina non ha potuto far scomparire. È perciò che nei primi giorni dopo la svinatura, si sente un leggiero fischio dovuto allo sviluppo dell'acido carbonico, e che nel medesimo tempo si producono delle schiume che escono dal cocchiume. A misura che queste schiume incominciano a comparire e sfuggono, il volume del liquido diminuisce. Difatti, perchè esse possano uscire, è indispensabile introdurre nella botte dell'altro vino perchè abbia ad essere sempre piena; è in ciò che consiste il *riempimento delle botti*. Finalmente il liquido entra in uno stato di riposo e le materie che alterano la sua limpidezza si depositano a poco a poco. Queste materie costituiscono la *feccia*. Perchè esse non possano mescolarsi al vino per effetto dell' agitazione, o dei cambiamenti di temperatura, il che potrebbe inacidirlo, lo si distribuisce in nuove botti. Quest' operazione chiamata *travasamento*, si pratica in diverse epoche, ed una o parecchie volte secondo la specie dei vini. Da ultimo, se il vino non è abbastanza limpido, si finisce di chiarificarlo, vale a dire vi si versa entro una soluzione di albume d'uovo, di colla di pesce, ecc.; dopo di che lo si travasa di nuovo.

« La fabbricazione del vino dà due residui importanti: la *vinaccia* e la *feccia*. La vinaccia si compone di bucce e di grappoli rimasti in fondo alla tina, dove il mosto ha fermentato. La si sottomette a più riprese all' azione di torchi poderosi per estrarre il vino che essa racchiude sempre in proporzioni più o meno notevoli, e che si indica sotto il nome di *vino torchiato*. Il vino della prima spremitura è considerato come buono, e mescolato generalmente a quello che proviene dalla tina. Quanto al vino dell'ultima, lo si mette da parte, per farne, aggiungendovi dell' acqua, delle bevande comuni che si chiamano comunemente *mezzi vini* o *vinelli*. Le vinacce servono anche per fabbricare dell'acquavite di qualità inferiore. Quanto alla feccia, è un miscuglio di avanzi di polpa, di materia colorante e di parecchie altre sostanze, fra le quali domina la *crema* o *cremore di tartaro* o *bitartrato di potassa*. È in conseguenza della presenza di questo sale che la si adopera, forse da tempo immemorabile per la fabbricazione delle *ceneri di Toscana*.

« I *vini bianchi* si fabbricano assolutamente come i vini rossi, salvo che si lasciano fermentare le uve senza estrarne i grappoli. Si adoperano indifferentemente le uve bianche o le uve rosse. Se non che, quando si adoperano quest'ultime, invece di far fermentare il mosto sulla sua vinaccia, lo si travasa immediatamente dopo la pigiatura. Siccome il principio colorante del vino si trova unicamente nella pellicola esterna degli acini e non può sciogliersi che per opera dell' alcool, ne risulta che se la fermentazione accade quando questa pellicola è tolta, non può esservi colorazione. Si crede che l'arte di fare del vino bianco con uve rosse risalga al XII secolo, e che sia stata inventata dai viticultori del Poitiers.

« I *vini zuccherati* o *vini liquori*, sono semplici bevande di fantasia o piuttosto da desco molle. Si preparano nei paesi caldi, e specialmente in Spagna, in Italia, in Portogallo ed in alcuni dipartimenti del Mezzogiorno della Francia. Ciò che li caratterizza essenzialmente, è che le uve colle quali vengono fatti, e che sono proprie di quei paesi, sono tanto ricche di zucchero che una proporzione abbastanza grande di questo principio sfugge alla fermentazione, e resta in soluzione nel liquido spiritoso. Del resto la loro fabbricazione differisce pochissimo da quella dei precedenti. In certe località, per aumentare la proporzione dello zucchero, si aggiunge al mosto, sia dello zucchero puro, sia uno sciroppo fatto con zucchero ed alcool. In altre, si lascia seccare in parte l'uva sul tralcio, oppure, dopo averla colta, la si sospende al sole, e non la si adopera che quando è evaporata la metà dell'acqua che essa racchiude; i vini ottenuti con quest'ultimo metodo sono generalmente chiamati *vini di paglia*, perchè per far seccare le uve si stendono talvolta sopra letti di paglia. Infine, parecchi vini zuccherati sono *vini cotti*, vale a dire fabbricati con mosto stato ridotto mediante l'ebollizione.

« I *vini spumanti* devono il loro carattere speciale alla gran quantità d'acido carbonico che tengono in soluzione, e che proviene da ciò che la seconda fermentazione, o fermentazione insensibile, si è effettuata nella bottiglia. Questi vini non sono consumati che nei giorni di festa. Sono bianchi, hanno un sapore acidetto piacevolissimo, e spumano e scoppiettano quando si agitano al contatto dell'aria. In quanto alla loro fabbricazione, essa esige delle cure minuziose e delle manipolazioni delicate, che modificano singolarmente la na-

tura primitiva del vino. Quelli dell' antica provincia di Sciampagna godono di una riputazione universale; sono anzi i primi che siensi conosciuti. Per prepararli, si possono adoperare le uve nere, o le uve bianche; ma si preferiscono generalmente le prime, perchè danno un vino più aromatico e più facile da conservarsi. Si evita di spezzare gli acini trasportandoli dalla vite all'officina di pigiatura, poi si separa il mosto dalla vinaccia e dalle pellicole. Il mosto allora vien messo in botti, che si riempiono intieramente affinchè la fermentazione tumultuosa possa far uscire facilmente le schiume. Dopo una trentina di ore, lo si travasa in botti solforate, che si mantengono parimenti piene, e che si chiudono con un cocchiume idraulico. Si travasa nuovamente, si chiarifica successivamente tre volte, a un mese d'intervallo, poi si aggiunge al vino un po' d'acquavite eccellente ed uno sciroppo fatto con zucchero candito e vino bianco. Si lascia riposare per qualche tempo, si chiarifica un'ultima volta, e dopo un altro riposo, si distribuisce il vino in bottiglie ben legate, e che si coricano le une sulle altre in una cantina a volta. In capo a sei od otto settimane, succede la seconda fermentazione; lo zucchero aggiunto si decompone, e l'acido carbonico, non potendo sprigionarsi, resta nel liquido e lo rende spumante. Durante questa fermentazione, il vino si intorbida e forma un deposito più o meno abbondante, di cui lo si libera con un' operazione speciale che si pratica un anno dopo l'imbottigliamento. Per far ciò si prende ogni bottiglia (fig. 190 a pag. 497), e rovesciandola a poco a poco fino a che essa abbia il collo rivolto al basso, le si imprime un movimento di rotazione che stacca il deposito e lo conduce sul turacciolo. Allora si toglie questo rapidamente, e subito il deposito ed una piccola quantità di vino sono lanciati con forza al di fuori. Senza perdere un minuto si finisce di riempire la bottiglia con del vino ben chiaro o con dello sciroppo aggiungendovi acquavite; si tura nuovamente, si lega, e si incatrama oppure si copre il turacciolo con una capsula di stagno. Il vino così preparato, può essere messo in commercio cinque o sei mesi dopo. Si credette per lungo tempo che la proprietà di spumare fosse particolare ai vini di Sciampagna; ma dacchè si sa che questa proprietà è dovuta unicamente ad uno sviluppo d'acido carbonico sciolto e compresso nel vino, si fabbricano dei vini ad uso Sciampagna in Borgogna, nell'Angiò, in Guascogna, in Lorena ed altrove. Per ottenerlo, basta difatti imbottigliare il liquore spiritoso prima che la fermentazione sia terminata. Tuttavia, queste imitazioni non valgono mai il vero sciampagna, sebbene certe gli si avvicinino di molto.

« I vini sono soggetti a parecchie malattie, che si indicano sotto il nome di *acido*, di *muffa*, di *grassa*, di *odore di fusto*, ecc. È da notarsi in generale che sono i vini più scelti quelli che più vanno soggetti alle stesse. Secondo le recenti indagini del Pasteur, quelle malattie sono quasi sempre dovute alla presenza di funghi microscopici, i cui germi sono portati dall' aria nel liquido zuccherino durante la fabbricazione. Alterando il vino, queste malattie cagionano tutti gli anni perdite enormi ai produttori, e portano un grandissimo pregiudizio al commercio d'esportazione. Siccome non possono manifestarsi quando i piccoli vegetali che loro danno origine mancano completamente o sono messi nell'impossibilità di svilupparsi, così gli studiosi si sono applicati di buon'ora alle ricerche dei mezzi atti a produrre l'uno o l'altro di

questi risultati. Fra i mezzi che si proposero, i più efficaci sono: la *solforazione*, la *gessatura*, la *inzuccherazione*, la *vinatura* ed il *riscaldamento*..

« La *solforazione* viene adoperata pei vini suscettibili d'inacidirsi, e per conseguenza difficili da conservarsi. Consiste nell'impregnare le botti di acido solforoso, facendovi abbruciare un certo numero di stoppini solforati. Probabilmente questo è il sistema più antico, perchè i Romani se ne servivano già al tempo di Catone il Censore morto 149 anni prima dell'èra nostra.

« La *gessatura* si applica specialmente ai vini colorati, carichi di una forte proporzione di cremore di tartaro, e che, probabilmente in causa di questa costituzione, non possono, in generale, sopportare lunghi viaggi, senza perdere gran parte delle loro qualità. Consiste nell'aggiungere del gesso in polvere, sia nella tina al momento della fermentazione del mosto, sia al vino stesso quando la fermentazione è terminata. Questa pratica fu imaginata non si sa dove. In ogni caso essa esiste da lunghissimo tempo Le si rimprovera d'introdurre nel vino delle sostanze che possono essere nocive alla salute.

« L'*inzuccherazione* è sopratutto applicata ai vini fatti con uve non giunte a perfetta maturanza e per conseguenza prontissimi a guastarsi. Consiste nel gettare del mosto da 6 a 10 chilogrammi di zucchero per ettolitro. Si crede che sia stato inventata nel secolo scorso, e siccome è il chimico Chaptal che la fece adottare, la si chiama talvolta *chaptalizzazione*. Da cinquant'anni in qua, l'uso si è esteso in moltissimi paesi vinicoli; ma in luogo di servirsi di zucchero d'uva, o di ottimo zucchero di canna, come aveva raccomandato Chaptal, un'economia mal intesa spinse ad adoperare il glucosio, il cui sapore, sempre più o meno ingrato, non produce che pessimi effetti. Non ha guari, in un congresso di vignajuoli, riunitosi a Digione, ne venne raccomandato l'abbandono, come materia che snatura completamente i vini, specialmente quelli di Borgogna, ai quali toglie l'aroma e la delicatezza, nel tempo stesso che li sovracarica d'alcool e vi mantiene un principio nocivo alla loro buona conservazione.

« La *vinatura* consiste nell'aggiungere al vino una certa quantità d'alcool rettificato. Vi si ricorre, da tempo immemorabile, in tutto il mezzogiorno dell'Europa ed altrove pei vini deboli o acidi, che, destinati all'esportazione, non potrebbero sopportare i trasporti lontani durante l'estate. Si rimprovera a questa pratica d'essere una fonte d'abuso, perchè la si applica a vini pei quali non è necessaria. D'altronde essa ha il grave inconveniente di rendere eminentemente pericolose bevande naturalmente benefiche.

« Il *riscaldamento* del vino, consigliato da Appert al principio di questo secolo, fu esperimentato ai nostri giorni da Vergnette-Lamotte e sopratutto dal chimico Pasteur. Fu quest'ultimo che lo fece entrare nella pratica, circostanza che valse a questo processo il nome di *pastorizzazione*, sotto il quale è conosciuto in tutta Europa. Come questo scienziato lo verificò, ed i suoi esperimenti furono confermati dai più abili viticoltori, un calore di 50° a 60° basta per distruggere ogni vitalità nei germi dei funghi, e garantisce così la conservazione dei vini senza nuocere allo sviluppo delle loro qualità. Si scaldano i vini sia in bottiglie, sia in fusti, mediante apparechi le cui disposizioni sono svariatissime. Questo metodo tende a spargersi dovunque, perchè ad un'efficacia completa unisce il merito d'essere, igienicamente, affatto inoffensivo.

« Si possono classificare i vini in differenti modi; ma in commercio si dividono quelli destinati alla consumazione usuale in quattro grandi sezioni: i *grandi vini*, i *vini fini*, i *vini ordinarii* e i *vini comuni*; i *vini spumanti* ed i *vini liquori* formano due categorie separate.

« Per *grandi vini* s'intendono quelli che riuniscono al più alto grado tutte o la maggior parte delle qualità che caratterizzano i liquori di questo genere. La Francia è il paese del mondo che ne dà di più, e quasi tutti provengono dal Bordelese o dalla Borgogna.

« I *vini fini* s'avvicinano più o meno ai precedenti. Il Bordelese e la Borgogna ne producono quantità enormi.

« I *vini ordinarii* hanno un gusto preciso, più o meno corpo e sapore. Secondo la loro qualità, si dividono in *ordinarii fini*, *ordinarii buoni* ed *ordinarii d'uso*. Quasi tutte le contrade vinicole ne forniscono di più o meno stimati.

« Nella categoria dei *vini comuni*, si iscrivono tutti quelli che in una maniera più o meno completa presentano uno o parecchi difetti proprii ai prodotti della vite. Sono i più abbondanti e per conseguenza quelli che forniscono le vigne di tutti i paesi. I migliori servono per *tagliare* gli altri, o sono dati al consumo locale. I più cattivi vengono quasi interamente impiegati nella fabbricazione dell'acquavite, circostanza che li fa indicare col nome di *vini da caldaja*.

« Come abbiamo già veduto, i *vini spumanti* più stimati vengono preparati nella Sciampagna. Provengono esclusivamente dai circondari di Reims e di Épernay, nel dipartimento della Marna.

« Fra i *vini liquori* più rinomati, citeremo: 1.° in Francia, il moscato di Frontignan e di Lunel, nell' Hérault; il *grenache* ed il *rancio*, nei Pirenei Orientali; 2.° all' estero, quelli di Malaga, d'Alicante, di Xeres, in Spagna; di Porto, nel Portogallo; di Costanza, nella colonia del Capo; di Madera, nelle Azore; di Malvasia, in Grecia; di Tokay, in Ungheria; di Siracusa, in Sicilia; di lacryma-cristi, ai piedi del Vesuvio, nell'Italia meridionale, ecc.

« La *birra* è un liquido alcoolico che si prepara essenzialmente colla materia amilacea e col luppolo: è la bevanda per eccellenza nella maggior parte dei paesi dove non può essere coltivata la vite, e dove, per conseguenza, il vino è scarso e caro. Ciò che la rende differente dagli altri liquidi alcoolici, si è che essa deve essere consumata quando è ancora in fermentazione: appena non fermenta più, cessa d' essere birra. Questa bevanda fu conosciuta dagli antichi. Secondo Plinio, i Galli la chiamavano *cerevisia*, che più tardi si trasformò in *cervogia*, nome che portò per lungo tempo nella nostra lingua. Oggi, la sua fabbricazione costituisce un'industria di prim'ordine in tutti i paesi del Nord, e specialmente in Inghilterra, nel Belgio ed in Germania.

« Abbiamo veduto come le materie amilacee ed il luppolo servano di base alla preparazione della birra; la materia amilacea è destinata a dare lo zucchero necessario alla produzione dell'alcool. Essa può essere fornita dal frutto di tutti i cereali; ma di preferenza si sceglie quello dell'orzo, perchè il suo prezzo è solitamente meno elevato, ed inoltre perchè si lascia lavorare con maggior facilità. Tuttavia, in alcune circostanze, si ricorre anche all' avena, al frumento, al granoturco, alla segale ed anche alla patata. In quanto al luppolo, esso compie un doppio ufficio: da una parte assicura la conserva-

zione della birra, dall'altra, comunica a questa bevanda il profumo ed il sapore che gli sono proprii.

« La fabbricazione della birra si fa in stabilimenti chiamati *birrarie*, e si dà il nome di *birrai* a coloro che la fabbricano (fig. 191 a pag. 505). Consta di due serie d'operazioni: 1.° la preparazione del malto; 2.° la fabbricazione della birra propriamente detta, e queste due operazioni, nei paesi dove la produzione è molto considerevole, formano industrie completamente separate.

« La prima, o *maltaggio*, ha per oggetto di convertire il grano crudo in *malto*, vale a dire di preparare il prodotto che entrerà come materia prima nelle seguenti manipolazioni, ed è noto che s'indica sotto questo nome l'orzo germogliato e disseccato. I grani devono essere scelti sani più che sia possibile, e bisogna evitare di mescolare quelli di varietà diverse, o che, sebbene appartenenti alla medesima varietà, furono raccolti in terreni differenti, od in epoche differenti. La preparazione del *malto* comprende la *bagnatura* od *imbibizione dei grani*, la *germinazione*, l'*essiccazione dei grani germogliati*, la *separazione delle radichette* e la *macinatura*.

« Ognuno sa che i grani secchi possono conservarsi intatti quasi indefinitamente, e che per farli germogliare è indispensabile dar loro una certa umidità. La *bagnatura* ha dunque per iscopo d'introdurre nei grani la quantità d'acqua necessaria per permettere alle sostanze che essi contengono di reagire le une sulle altre. Serve inoltre ad eliminare i grani vuoti che, più leggeri degli altri, vengono a riunirsi alla superficie dell'acqua; si tolgono con degli schiumatoi man mano che si presentano, e così pure le diverse impurità, che accompagnano sempre l'orzo. L'operazione si fa in serbatoi di pietra od in tine di legno. Si riempiono d'acqua in modo che i grani ne siano coperti per alcuni centimetri, e la si rinnova parecchie volte, fino a che essa esca ben limpida. Nel tempo stesso, si mescola costantemente perchè la massa sia umettata uniformemente. La bagnatura è terminata quando tutti i grani presi a caso si schiacciano sotto i denti senza scricchiolare, oppure si piegano facilmente fra le dita, e non presentano più una specie di nocciolo interno, il che accade in capo a quarantott'ore circa. Giunti a questo stadio, essi sono aumentati di quasi metà del loro peso e del quarto del loro volume primitivo.

« La *germogliazione* serve sopratutto a sviluppare nei grani il principio al quale si diede il nome di *diastasi*, e che possiede la proprietà di trasformare la materia amilacea in glucosio. A questo scopo, si portano i grani, previamente sgocciolati, in una camera lastricata ed a vôlta, detta *germogliatojo*, la cui temperatura è mantenuta costante, e sul cui suolo si stendono gli strati da $0^m,30$ a $0^m,50$ di spessore. Si rivoltano di quando in quando, perchè abbiano a trovarsi tutti nelle stesse condizioni di temperatura e d'aerazione. In queste condizioni non tardano a germogliare. Incomincia dapprima ad escire la radichetta; il germe o plumolo, che deve formare il gambo, si gonfia, e partendo dallo stesso capo dal quale esce la radice, si avanza a poco a poco sotto la pellicola che avviluppa il grano, e si dirige verso il capo opposto. Nello stesso tempo si allunga e si divide, prima in tre, poi in cinque, sei o sette radici più piccole o radichette. Si riconosce che la germinazione è arrivata al punto conveniente, quando la lunghezza del plumulo è di circa i due terzi di quella del grano.

« Colla *essiccazione dei grani* si arresta la germinazione, che, se fosse spinta più oltre, esaurirebbe i principii utili dell'orzo. Basta per ciò distendere i grani germinati sul pavimento d'un granajo, e lasciarli esposti all'aria libera finchè non bagnino le mani quando vengono compressi. Si finisce poi di farli seccare sottomettendoli all'azione d'una corrente d'aria calda in una stufa disposta diversamente, che si chiama *essiccatojo*, e di cui s'eleva gradatamente la temperatura. In Francia, in Inghilterra ed in Baviera, questa stufa è il più delle volte una torre di legno, di 5 a 6 metri di lato, scaldata nella sua parte inferiore, e nell'interno della quale una piattaforma di ferro reticolata è destinata a ricevere il grano.

« Sappiamo che l'orzo germinato ed essiccato costituisce il *malto*. All'escire dall'essiccatojo, gli si tolgono le radichette che, non contenendo nulla di utile per la fabbricazione della birra, renderebbero più dispendioso l'ulteriore lavoro. Perciò basta, sia di calpestare i grani con zoccoli, poi crivellarli, sia di farli passare in un buratto a spazzola ed a ventilatore, e, siccome l'essiccazione le ha rese molto fragili, si separano facilmente. Se non si procedesse immediatamente a quest'operazione, le radichette, assorbendo un poco d'umidità, riprenderebbero una parte della loro antica flessibilità e si staccherebbero molto difficilmente. Si raccolgono con cura e si vendono per preparare ingrassi; il malto ripulito, si conserva con cura al riparo dell'umidità.

« La *macinatura del malto* consiste nel sottomettere i grani ad una macinatura grossolana, ad una semplice stritolatura, affine di agevolare le successive manipolazioni, moltiplicando le superfici di contatto coll'acqua. Si impiegano a questo fine sia dei mulini soliti, le cui macine sono più discoste che per la macinazione del grano, sia dei cilindri di ghisa disposti l'uno sopra l'altro. In tutti i casi, non si procede alla macinatura che al momento in cui si vuol adoperare il malto, e si dirige il lavoro in modo che la pellicola esterna del grano non sia spezzata, senza di che la filtrazione del malto non si farebbe convenientemente. In generale, prima di portare il malto al mulino, lo si espone per qualche tempo all'aria affinchè riprenda un po' d'umidità; senza questa precauzione, sopratutto se fosse troppo asciutto, produrrebbe molto friscello, di cui se ne perderebbe una gran parte.

« È in primavera, specialmente nei mesi di marzo e d'aprile, che si fa meglio il maltaggio, perchè la temperatura, essendo meno variabile che nelle altre parti dell'anno, la germinazione del grano percorre più regolarmente le sue diverse fasi. Da ciò il nome di *birra di marzo*, colla quale si indica la birra fabbricata in quella stagione.

« Il *brassaggio* è la fabbricazione propriamente detta della birra. Si compone delle seguenti operazioni: l'*impasto*, la *cottura del malto col luppolo*, il *raffreddamento*, la *fermentazione*.

« L'*impasto* ha per scopo di sciogliere tutte le sostanze solide che esistono nel malto, e di determinare la trasformazione in zucchero della materia amilacea. Si effettua in parecchi modi differenti, ma che possono essere ricondotti a due metodi principali: l'uno detto *per infusione*, che è generalmente adottato in Inghilterra, in Olanda, nel Belgio e nei dipartimenti del Nord della Francia; l'altro, detto *per decozione*, che è impiegato in Baviera, in Austria e nei dipartimenti dell'Est della Francia. Il primo dà general-

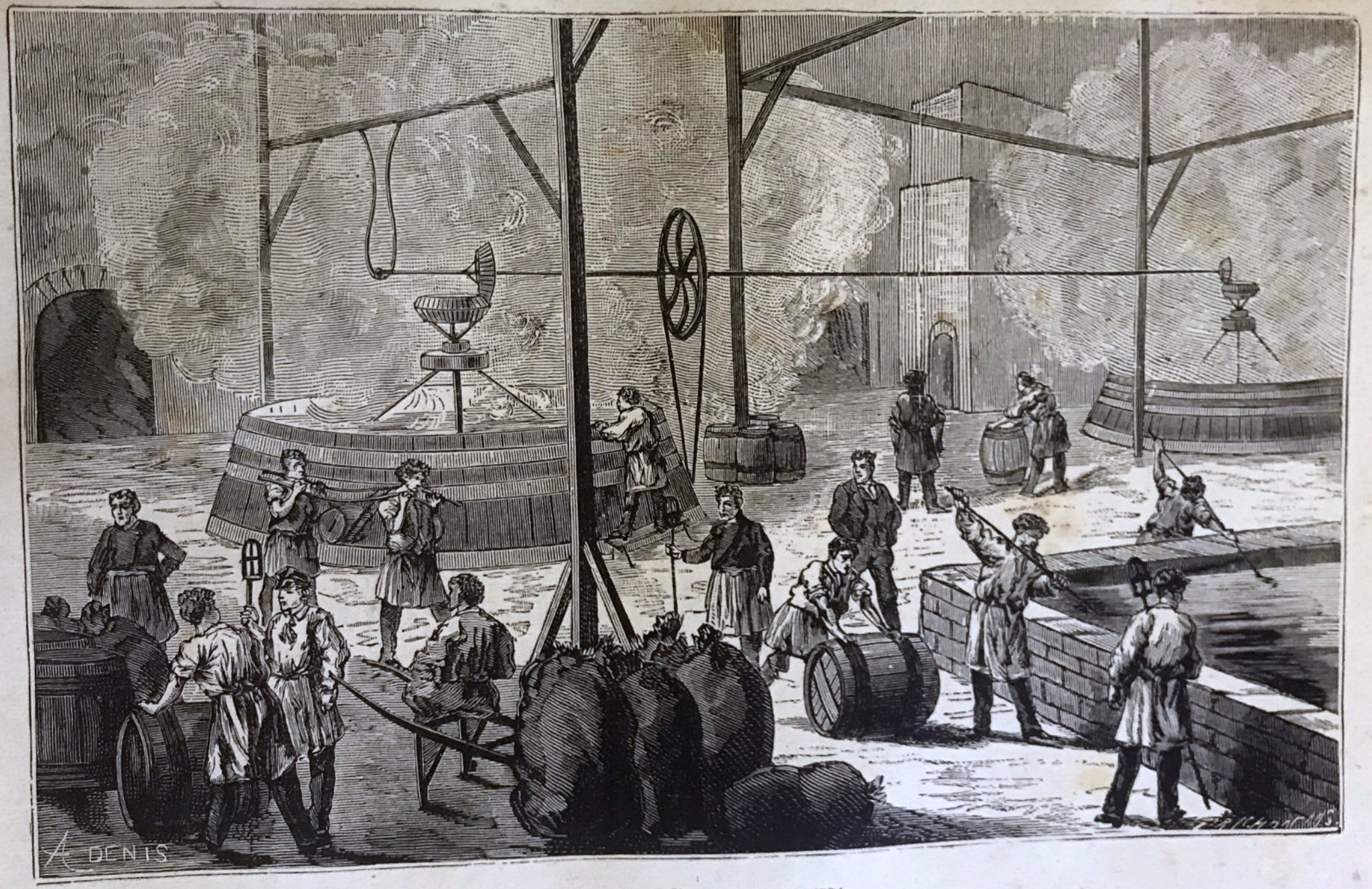


Fig. 191. — Una fabbrica di birra.

mente birre più alcooliche del secondo; per converso le bevande fornite da quest'ultimo sono più nutrienti, ed hanno inoltre il vantaggio di conservarsi meglio.

« Il *brassaggio per infusione* consiste nel tenere, durante un certo tempo, il malto nell'acqua calda, di cui si eleva la temperatura a poco a poco fino a 70° a 75°, che è la più favorevole all'azione della diastasi. Nelle piccole birrarie, si fa uso d'una semplice tina di legno di 3 a 4 metri di diametro, e di circa 1^{m},70 di profondità. Essa è munita d'un coperchio mobile che la chiude esattamente e d'un falso fondo crivellato di buchi, mantenuto a 0^{m},50 o 0^{m},60 dal fondo propriamente detto. Questo falso fondo serve di filtro per lo scolo del mosto. Nell'intervallo compreso fra i due fondi sono adattati un robinetto di vuotamento ed un tubo d'arrivo d'acqua calda; quest'ultimo comunica con una caldaja posta ad un piano superiore. Dopo d'aver versato dell'acqua a 40° nella tina, vi si aggiunge malto bastante per formare una pasta mediocremente densa, poi si agita il miscuglio, sia a braccia d'uomo sia con un mezzo meccanico, e lo si abbandona a sè stesso durante una mezz'ora, affinchè il malto sia uniformemente imbevuto di liquido. Allora s'introduce una nuova quantità d'acqua, ma ad una temperatura tale che la massa raggiunga 60° a 65°; si rimescola fortemente, e si lascia il tutto in contatto durante un'ora o due, avendo cura di coprire la tina. Si ottiene così una soluzione zuccherata, o *acqua lievitata,* che si estrae mediante il robinetto di vuotamento in una tina d'onde una pompa la manda ad un serbatojo detto *tinozza da mosto.* Non contenendo questa soluzione tutta la materia amilacea del malto, si procede subito al completo esaurimento di quest'ultimo. A questo scopo s'introduce nella tina maestra una quantità d'acqua eguale alla metà di quella che s'è adoperata precedentemente, ma abbastanza calda per portare il miscuglio ad una temperatura di 70° a 72°; si mescola vivamente, si lascia in riposo durante un'ora e si spilla. Si ripete ancora una volta la medesima operazione, impiegando sempre minor acqua, e questa volta riscaldando fino a 75° a 78°. Le tre immersioni sono, ora riunite e trattate insieme, ora, invece, raccolte a parte e lavorate isolatamente. In quest'ultimo caso esse danno una birra speciale. Negli stabilimenti montati sopra vasta scala, le tine maestre sono vasti serbatoi quadrati, di lamiera, rivestiti esteriormente da una camicia di legno per impedire le perdite del calore. Esse sono sempre fornite d'uno o più agitatori meccanici, i quali sono animati dal motore solito della fabbrica.

« Nel *brassaggio per decozione,* si toglie una porzione del mosto ottenuto da una prima infusione; la si fa bollire, quindi la si versa nella tina maestra, dove serve di liquido d'infusione, e si ripetono le operazioni. Per incominciare il lavoro s'introduce il malto nella tina maestra, con una piccola quantità d'acqua fredda e ad una temperatura tale, che la massa totale raggiunga 30° a 35°; si agita energicamente e si lascia riposare durante un'ora, avendo cura di coprire la tina. Allora si estrae, mediante una pompa, il terzo circa del miscuglio pastoso e lo si dirige in una caldaja munita d'un agitatore, ove lo si scalda gradatamente senza cessare di agitarlo, fino all'ebollizione, che si mantiene una mezz'ora. In capo a questo tempo, lo si fa ritornare nella tina maestra, lasciandolo bollire leggermente, e si regolano le cose in modo che

dopo questo trattamento la temperatura di tutta la massa non sorpassi 40°. Si agita vigorosamente, si lascia riposare e si ricomincia la medesima serie d'operazioni fino a tre volte, elevando progressivamente la temperatura che, nell'ultima, deve arrivare fino a 60°. Allora non resta più che d'abbandonare il tutto durante un'ora, dopo di che, si estrae il mosto e si esaurisce il residuo con due trattamenti successivi all'acqua calda. S'ottengono così tre acque lievitate, che si lavorano insieme o separatamente come s'è detto.

« A misura della loro preparazione, le acque lievitate vengono dirette in una vasta caldaja per essere sottomesse all'ebollizione: da una parte per essere condotte al grado di concentrazione voluto; dall'altra, per incorporarvi il luppolo che, come abbiam detto, è uno degli elementi essenziali della birra. E in ciò consiste la *cottura del mosto*. In generale, si fanno bollire i liquidi durante qualche tempo prima d'aggiungervi i fiori o coni di luppolo, e si tolgono con cura le schiume che si formano. La quantità del luppolo varia secondo la natura della birra che si vuol fabbricare; ma più essa è grande, meglio potrà conservarsi il liquido. La durata della cottura è pure molto variabile, per una buona birra da conservarsi, essa è in generale da 2 a 4 ore. Certi birraj la fanno più breve, e concentrano il mosto con un'addizione di glucosio, di melassa chiarificata e di zucchero d'infima qualità. Nelle birrarie poco importanti, s'opera la cottura in caldaje aperte. Siccome questi apparecchi hanno il difetto di far perdere una parte dei principii utili del luppolo, così furono sostituiti, in tutte le birrarie importanti, da caldaje chiuse, munite d'un agitatore meccanico.

« Quando la cottura del mosto è terminata, lo si fa passare attraverso una specie di filtro, che trattiene il luppolo e non lascia colare che la parte liquida. In questo momento è ancora troppo caldo perchè la fermentazione vi si possa stabilire in condizioni vantaggiose. Si è dunque obbligati di sottometterlo ad un *raffreddamento*. A questo scopo, lo si versa in grandi tinozze poco profonde, chiamate *raffreddatoi*, *rinfrescatoi* o *refrigeranti*, che sono piantate in granai perfettamente aerati. Nelle birrarie di nuova costruzione, questi recipienti vengono spesso sostituiti da apparecchi formati da scompartimenti concentrici, nei quali circola una corrente d'acqua fredda, in senso contrario del mosto, in modo da produrre, fra i due liquidi, uno scambio metodico di temperatura. In tutti i casi, il raffreddamento dev'essere effettuato colla maggior rapidità possibile, senza di che il liquido s'inacidirebbe. La sua durata varia naturalmente secondo le condizioni atmosferiche. D'estate è da 2 a 4 ore, qualche volta da 8 a 10 ore.

« La *fermentazione*, chiamata dai birrai francesi *guillage*, ha per oggetto di trasformare in alcool lo zucchero del mosto; per conseguenza, il mosto in birra. È un'operazione molto delicata e che reclama una grande esperienza, perchè da essa dipende tutto il successo della fabbricazione. Essa ha luogo sotto l'influenza d'un fermento, il lievito, che proviene da una fabbricazione precedente e che durante il lavoro cresce al punto di divenire sestuplo. Inoltre la si fa in vaste tine aperte, che sono poste in cantine profonde, costrutte in modo che non vi sia corrente d'aria brusca, e munite di camini di richiamo per condurre al di fuori l'acido carbonico. Non è diretta nello stesso modo in tutti i paesi. Sotto questo rapporto, si distinguono due modi diversi di

dopo questo trattamento la temperatura di tutta la massa non sorpassi 40°. Si agita vigorosamente, si lascia riposare e si ricomincia la medesima serie d'operazioni fino a tre volte, elevando progressivamente la temperatura che, nell'ultima, deve arrivare fino a 60°. Allora non resta più che d'abbandonare il tutto durante un'ora, dopo di che, si estrae il mosto e si esaurisce il residuo con due trattamenti successivi all'acqua calda. S'ottengono così tre acque lievitate, che si lavorano insieme o separatamente come s'è detto.

« A misura della loro preparazione, le acque lievitate vengono dirette in una vasta caldaja per essere sottomesse all'ebollizione: da una parte per essere condotte al grado di concentrazione voluto; dall'altra, per incorporarvi il luppolo che, come abbiam detto, è uno degli elementi essenziali della birra. E in ciò consiste la *cottura del mosto*. In generale, si fanno bollire i liquidi durante qualche tempo prima d'aggiungervi i fiori o coni di luppolo, e si tolgono con cura le schiume che si formano. La quantità del luppolo varia secondo la natura della birra che si vuol fabbricare; ma più essa è grande, meglio potrà conservarsi il liquido. La durata della cottura è pure molto variabile, per una buona birra da conservarsi, essa è in generale da 2 a 4 ore. Certi birraj la fanno più breve, e concentrano il mosto con un'addizione di glucosio, di melassa chiarificata e di zucchero d'infima qualità. Nelle birrarie poco importanti, s'opera la cottura in caldaje aperte. Siccome questi apparecchi hanno il difetto di far perdere una parte dei principii utili del luppolo, così furono sostituiti, in tutte le birrarie importanti, da caldaje chiuse, munite d'un agitatore meccanico.

« Quando la cottura del mosto è terminata, lo si fa passare attraverso una specie di filtro, che trattiene il luppolo e non lascia colare che la parte liquida. In questo momento è ancora troppo caldo perchè la fermentazione vi si possa stabilire in condizioni vantaggiose. Si è dunque obbligati di sottometterlo ad un *raffreddamento*. A questo scopo, lo si versa in grandi tinozze poco profonde, chiamate *raffreddatoi*, *rinfrescatoi* o *refrigeranti*, che sono piantate in granai perfettamente aerati. Nelle birrarie di nuova costruzione, questi recipienti vengono spesso sostituiti da apparecchi formati da scompartimenti concentrici, nei quali circola una corrente d'acqua fredda, in senso contrario del mosto, in modo da produrre, fra i due liquidi, uno scambio metodico di temperatura. In tutti i casi, il raffreddamento dev'essere effettuato colla maggior rapidità possibile, senza di che il liquido s'inacidirebbe. La sua durata varia naturalmente secondo le condizioni atmosferiche. D'estate è da 2 a 4 ore, qualche volta da 8 a 10 ore.

« La *fermentazione*, chiamata dai birrai francesi *guillage*, ha per oggetto di trasformare in alcool lo zucchero del mosto; per conseguenza, il mosto in birra. È un'operazione molto delicata e che reclama una grande esperienza, perchè da essa dipende tutto il successo della fabbricazione. Essa ha luogo sotto l'influenza d'un fermento, il lievito, che proviene da una fabbricazione precedente e che durante il lavoro cresce al punto di divenire sestuplo. Inoltre la si fa in vaste tine aperte, che sono poste in cantine profonde, costrutte in modo che non vi sia corrente d'aria brusca, e munite di camini di richiamo per condurre al di fuori l'acido carbonico. Non è diretta nello stesso modo in tutti i paesi. Sotto questo rapporto, si distinguono due modi diversi di

fermentazione, vale a dire la fermentazione detta *per deposito*, che corrisponde al brassaggio per decozione, e la fermentazione *superficiale* che corrisponde al brassaggio per infusione.

« Nella *fermentazione per deposito*, il mosto è mandato nelle tine quando è raffreddato a 10° o 12°, e vi si aggiunge la quantità di lievito riconosciuta necessaria, poi ghiaccio bastante perchè la temperatura della massa non sorpassi 5° o 6°. Dopo alcune ore, sulla superficie del liquido si mostra una leggiera schiuma, cominciano a comparire delle bolle d'acido carbonico, ed i due fenomeni aumentano progressivamente sino al quinto giorno, momento in cui la fermentazione è più attiva. Se si ha cura di mantenere la temperatura molto bassa, lo sviluppo del gas non è mai tumultuoso, ed il lievito, invece d'accumularsi sulla superficie del liquido, ricade in fondo alla tina mano mano che si forma. In capo ad otto o dieci giorni, ogni movimento apparente è scomparso e l'operazione è terminata. Si estrae allora il liquido, avendo cura di prenderlo più chiaro che sia possibile, lasciando il lievito nella tina. La bevanda così prodotta è indicata col nome di *piccola birra*. Essa deve essere consumata prontamente, perchè non tarderebbe ad alterarsi. Se si vuole conservarla più o meno a lungo, vale a dire fare quella che si chiama *birra di conserva*, è indispensabile una manipolazione complementare. Il prodotto della prima fermentazione viene distribuito in botti immense, disposte in cantine speciali, dove, mediante il ghiaccio, si mantiene un freddo artificiale permanente, e ve lo si lascia in media cinque o sei mesi, spesso un anno intero. Durante questo tempo, la birra subisce una seconda fermentazione molto lenta e costante e si chiarifica completamente. Quando si giudica che questa nuova fermentazione abbia prodotto il suo effetto, si travasa il liquido in piccole botti dette *quarti*, e la si mette in commercio.

« Nella *fermentazione superficiale* le cose succedono diversamente. In primo luogo il mosto è versato nelle tine raffreddato a 20° o 25°. In secondo luogo il lievito non vi è aggiunto che dopo essere stemperato in un po' di mosto tiepido ed in piena fermentazione. Quasi subito dopo questa addizione, la temperatura del miscuglio si alza rapidamente, l'acido carbonico si sviluppa in abbondanza, il liquido s'intorbida ed il lievito viene a riunirsi alla superficie della tina, dove viene raccolto di quando in quando. Per le piccole birre, si travasa il liquido nei quarti dopo alcune ore. Per quelle di conserva, lo si lascia nelle tine per circa due giorni, poi lo si distribuisce in barili di dimensioni minori, ove non tarda a svilupparsi la fermentazione secondaria. A misura che essa si produce, il lievito esce dal cocchiume dei barili e si rende, per condotti disposti a questo scopo, in serbatoi speciali, ed affinchè sia obbligato a sfuggire, perchè il suo contatto prolungato colla birra darebbe a questa un sapore cattivo, si ha cura di tenere i barili costantemente pieni. Le birre ottenute con questo modo di fermentazione di rado sono limpide; è quasi sempre indispensabile di chiarificarle, e ciò si fa di solito coll' *ittiocolla*. »

Abbiamo detto che si dà il nome di *acquavite* al prodotto della distillazione dei liquidi alcoolici, quando questo prodotto contiene meno di 50 per 100 d'alcool. Il valore venale dell'acquavite dipende tuttavia meno dalla sua ricchezza in alcool che dalla sua vecchiezza e dalla natura del liquido che l'ha

prodotta. Le migliori acquavite provengono dalla distillazione de' vini bianchi fermentati senza la pellicola dell'uva e senza i grappoli. Tali sono le acquavite di Cognac, che, provenienti dalla distillazione d'un vino mediocre, sono ricercate dal mondo intero.

Le acquavite d'Armagnac sono pure molto stimate. Si prepara pure dell'acquavite di sidro in Normandia, ed in Borgogna dell'acquavite di vinacce, ottenuta umettando d'acqua il fondaccio dell'uva pigiata, abbandonando poi alla fermentazione e distillando. Al momento in cui essa viene ottenuta, l'acquavite è bianca; non prende un colore giallo dorato che invecchiando nei barili di legno di quercia, di cui scioglie una piccola quantità di tannino e di materie coloranti. Si dà artificialmente questo colore all'acquavite nuova coll'ajuto dello sciroppo di zucchero (caramella).

Azione fisiologica dell'alcool. — Applicato sulla pelle spogliata dell'epidermide, l'alcool, secondo il suo grado di concentrazione, produce una sensazione di scottatura abbastanza forte, seguita da uno stato infiammatorio che lo fa adoperare per modificare la superficie delle piaghe di natura maligna. Introdotto nella circolazione produce l'ebbrezza stimolando i centri nervosi.

Tuttavia non si conosce punto bene ciò che succede dell'alcool introdotto nell'economia, dice De Parville. Le opinioni differiscono notevolmente: secondo alcuni autori esso verrebbe ossidato parzialmente; secondo gli esperimenti di Maurizio Perrin e Lallemand, nel 1875, esso sarebbe, invece, eliminato completamente dalle secrezioni, senza aver subito alterazione di sorta Esso impregnerebbe i nostri tessuti, e di preferenza certi organi, ed escirebbe come è entrato. Dupré ha ripreso questo studio importante; raccolse l'alcool eliminato dai reni e dai polmoni, ed arrivò ai seguenti risultati: 1.° la quantità dell'alcool eliminato ogni giorno non aumenta, sebbene si continui ad assorbire giornalmente la stessa dose; 2.° l'eliminazione dell'alcool può durare da 9 a 24 giorni dopo l'assorbimento, secondo la dose che venne presa giornalmente; 3.° la quantità d'alcool eliminato dai reni e dai polmoni non è che una porzione minima dell'alcool inghiottito. Dal canto suo Lieben aveva riconosciuto, prima di Dupré, che la quantità d'alcool eliminata non è proporzionale alla quantità di liquido alcoolico bevuto. Bisogna pur concludere da queste ricerche che l'alcool viene in parte eliminato; è probabile che ciò che l'organismo non può decomporre sia rigettato dalle secrezioni. Le due opinioni contradittorie professate fin qui sull'ufficio dell'alcool nell'economia sarebbero state, ciascuna dal canto suo, troppo assolute. La verità occuperebbe il mezzo; come accade il più sovente.

L'*Associazione francese contro l'abuso dei liquori forti* ha provocato degli esperimenti che noi crediamo di dover pubblicare nuovamente, affine di dimostrare qual sia veramente l'azione delle bevande spiritose.

Il prof. Pupier ebbe l'idea di studiare sopra dei polli e dei conigli l'effetto dell'uso prolungato dell'assenzio, del vino rosso, del vino bianco, e dell'alcool. Sembra che gli animali si abituino benissimo al regime alcoolizzato e sembra anzi che in capo ad un certo tempo, ci prendano gusto perchè si lasciò che i polli ed i conigli assorbissero il loro assenzio a grado loro, ed essi non si fecero affatto pregare; finirono col bere, fino a 6 centimetri cubi

di alcool e da 12 a 15 centimetri cubi di vino al giorno. Si fecero dunque in definitiva, esperimenti sopra « animali inclinati agli eccessi alcoolici. »

I polli, un po' troppo dilettanti d'assenzio, presentarono ben presto uno stato di magrezza estrema; le loro penne erano senza lustro, penzolanti: la lancia superiore del becco sorpassava l'inferiore di $0^m,025$; lo sprone presentava due volte il volume di una matita ordinaria e misurava $0^m,045$ di lunghezza. I polli finirono col morire ridotti allo stato di veri scheletri, bevendo sempre dell'assenzio fino all'ultimo giorno. All'autopsia si riconobbe l'atrofia dei muscoli, ridotti alla loro guaina fibrosa; il fegato era duro, rimpicciolito; c'era compressione ed alterazione anche delle cellule epatiche. I polli che non assorbirono che vino rosso furono lungi dal mostrarsi vigorosi. Nel timore di perderli vennero sacrificati in capo ad alcuni mesi. I muscoli erano pallidi, scoloriti; il fegato, di un colore giallo chiaro, era molle e pastoso; le cellule epatiche notevolmente ingrandite, ecc. I polli sottomessi al regime del vino bianco non presentarono nulla di particolare durante la vita; ma, all'esame anatomico, il fegato era raggrinzato alla parte inferiore e si era prodotta una dilatazione vascolare considerevole; i muscoli non offrivano alterazione notevole.

I conigli presentarono delle differenze analoghe. Il Pupier, senza poter ancora precisare, pensa che l'assenzio porta la sua lesione primitiva sullo *stroma*, sul tessuto che avviluppa il fegato, mentre il vino, l'alcool alterano il *plasma*, il *parenchima epatico*.

Checchè ne sia, questi esperimenti escludono il dubbio sopra questo fatto importante da indicarsi, cioè che l'abuso delle bevande alcooliche trae con sè l'alterazione profonda del fegato, come d'altronde lo si era già riconosciuto anteriormente sugli uomini dediti ad un regime fortemente alcoolizzato. L'analogia non si ferma qui. Si sa che nell'ubbriacone, il naso ha una tendenza marcata a diventar rosso e ad ingrandirsi; il naso degli ubbriaconi è ben conosciuto e porta un nome significativo. La cresta dei galli che assorbono del vino rosso o bianco non tarda essa pure a crescere smisuratamente. Il gallo bevitore si riconosce a prima vista. La cresta acquista tre o quattro volte il suo volume normale; le papille vascolari sono tumefatte al punto di coprire gli occhi dell'animale. L'abuso del vino imprime uno stigmate incancellabile così sull'animale come sull'uomo.

D'altra parte un fisiologo inglese, riferisce ancora il De Parville, intraprese delle ricerche abbastanza originali, relative all'azione esercitata dall'alcool sul cervello; le deduzioni dell'autore non sono al riparo della critica, ma esse non sono perciò meno utili da segnalarsi; sopratutto se i partigiani troppo caldi del gin del whiskey volessero apprezzarle al loro giusto valore!

Questo scienziato prese dei cervelli di bue che immerse durante un certo tempo sia nell'acqua, sia nell'alcool allungato coll'acqua alla temperatura ordinaria del corpo. In seguito egli analizzò i cervelli che avevano dimorato nelle misture alcoolizzate. Finchè la proporzione dell'alcool è debole, il liquido non esercita maggior effetto sul cervello dell' acqua pura; ma appena l'alcool entra in quantità ragguardevole, il liquido scioglie una parte notevole del tessuto cerebrale, compresi parecchi dei suoi elementi essenziali.

Evidentemente, non si saprebbe passare senza altro scrupolo dal cervello

morto al cervello vivo, ed applicare a questo le condizioni precedenti. Tuttavia, è poco probabile che la presenza del sangue nella materia cerebrale impedisca all'azione osservata di prodursi più o meno. L'alcool deve sciogliere la materia cerebrale nell'animale vivente come nell'animale morto, forse in minori proporzioni, ma sempre in modo da alterare la sua composizione e le sue proprietà. Del resto, l'autopsia rivela in tutti i beoni inveterati un'ipertrofia assai accentuata del tessuto connettivo del cervello. Alle altre cause ben note d'alterazione dell'organismo dovute all'alcool si potrebbe dunque aggiungere quella menzionata dal fisiologo inglese. Non sarà dunque mai a bastanza ripetuto: che l'alcool a grandi dosi è uno dei più grandi perturbatori delle funzioni fisiologiche. Contrariamente all'opinione dei beoni, non si vive di esso, si muore (fig. 192 a pag. 513).

Eteri composti. — Gli *eteri composti* risultano dall'azione degli acidi ossigenati sull'alcool, con eliminazione di acqua. Un equivalente d'acido reagisce sopra 1, 2 o 3 equivalenti di alcool, secondo che quest'acido è monobasico, bibasico o tribasico:

$$\underset{\text{Acido acetico.}}{C^4H^3O^3HO} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Etere acetico.}}{C^4H^4\,(HO,C^4H^3O^3)} + H^2O^2$$

$$\underset{\text{Acido ossalico.}}{C^4O^6,2HO} + 2\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Etere ossalico.}}{(C^4H^4)^2(2HO,C^4O^6)} + 2H^2O^2$$

$$\underset{\text{Acido citrico.}}{C^{12}H^5O^{11},3HO} + 3\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Etere citrico.}}{(C^4H^4)^3(3HO,C^{12}H^5O^{11})} + 3H^2O^2$$

Gli acidi monobasici non formano coll'alcool che un solo etere, gli acidi bibasici formano degli *eteri neutri* e degli *eteri acidi*. Si possono formare degli eteri composti scaldando direttamente l'acido coll'alcool; ma la reazione dell'acido sull'alcool, con eliminazione d'acqua, è rapida coi minerali che sviluppano molto calore, mentre è lenta cogli acidi organici che sviluppano poco calore. Si ottiene un'eterificazione rapidissima cogli acidi organici, se si aggiunge alla miscela d'alcool ed acido da eterizzarsi una piccola quantità di un acido minerale, come sarebbe l'acido cloridrico o l'acido solforico.

Gli *eteri composti* si scindono, sotto l'influenza prolungata dell'acqua; essi rigenerano l'alcool e l'acido; la presenza degli alcali accelera questa reazione. Codesta decomposizione per effetto dell'acqua o della potassa, che ricorda la decomposizione dei corpi grassi neutri, si chiama *saponificazione*. L'ammoniaca, agendo sugli eteri composti neutri, fornisce un processo generale di preparazione degli *amidi*, corpi che si ottengono togliendo l'acqua per mezzo del calore ai sali ammoniacali: così l'ammoniaca, agendo sull'*etere acetico* dà l'*acetamido*:

$$\underset{\text{Etere acetico.}}{C^4H^4\,(C^4H^4O^4)} + AzH^3 = C^4H^4\,(H^2O^2) + \underset{\text{Acetamido.}}{C^4H^5O^2AzH^2}$$

Etere acetico (*Acetato d'etilo*, $C^8H^8O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4)$. — Il nome dell'*acido acetico* deriva dal latino *acetum* aceto; difatti è ad esso che bisogna far risalire tutte le proprietà di quest'ultimo. Gli alchimisti lo conobbero allo stato di grande concentrazione sotto il nome di *aceto radicale* o *glaciale*. Il

suo odore è vivo e penetrante: è perciò che lo si adopera spesso per richiamare alla vita le persone cadute in deliquio, mettendo loro sotto il naso una piccola fiala che racchiuda del solfato di potassa inaffiato d'*acido acetico* fortemente concentrato. Scaldato coll'alcool, esso vi si combina e produce l'*etere*

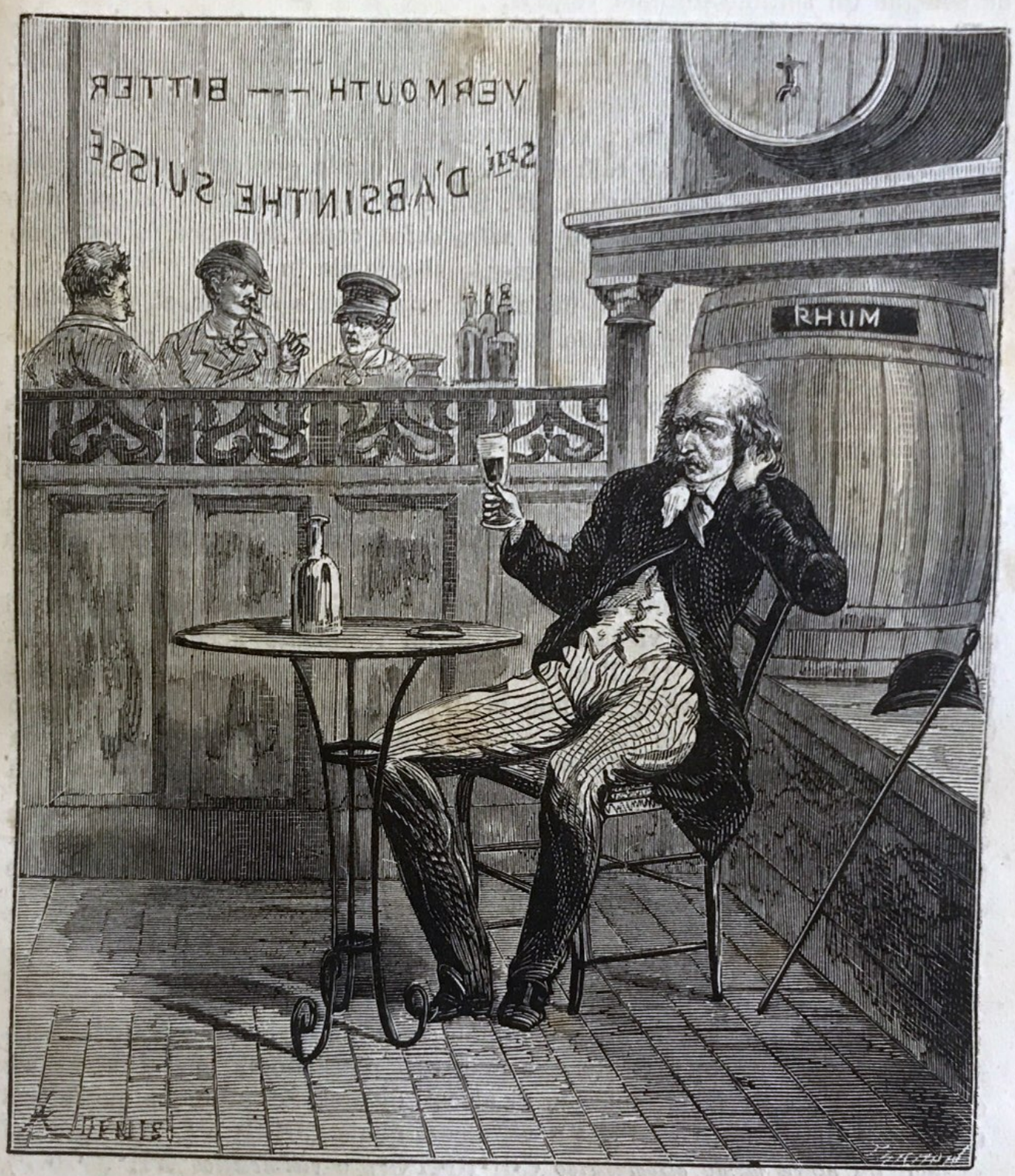


Fig. 192. — CONTRARIAMENTE ALL'OPINIONE DEI BEONI D'ALCOOL, NON SI VIVE DI ESSO, SI MUORE.

acetico, molto combustibile, di un odore piacevolissimo, e che scioglie così bene i corpi grassi che si dovrebbe sopratutto adoperarlo per smacchiare le stoffe. È ad un poco d'*etere acetico* che le acquavite, come pure gli aceti di vino, devono il loro aroma speciale. Quest'etere si ottiene distillando fino a siccità un miscuglio di 5 parti di acetato di soda secco, 6 parti di alcool

ad 86° e 4 parti d'acido solforico concentrato. Si agita il prodotto della distillazione con una soluzione di cloruro di calcio addizionato di latte di calce; si decanta l'etere che galleggia, lo si disidrata sul cloruro di calcio in pezzi e lo si rettifica a bagnomaria. La sua densità è 0,91 a 0°; bolle a 74°; l'acqua ne scioglie un settimo del suo volume.

Etere azotoso (*azotito d'etilo*, $C^4H^4(HO,AzO^3)$. — Quest'etere fu scoperto nel 1681 da Kunkel; lo si prepara scaldando acido azotico con amido, e dirigendo i vapori nitrosi in una bottiglia contenente 2 parti d'alcool a 85° ed 1 parte d'acqua. La bottiglia è circondata d'acqua fredda ed in comunicazione con un recipiente ben raffreddato. È un liquido giallastro, che ha odore di mela, ed entra in ebollizione a 18°. Serve in medicina, misto al suo peso di alcool, sotto il nome di *spirito di nitro dolce*, come diuretico, o per somministrare il copaive che assai facilmente si scioglie in esso.

Eteri semplici. — Quando si fa reagire un idracido sull'alcool, si produce un etere con eliminazione di due equivalenti di acqua. Citiamo come esempio l'*etere cloridrico*.

Etere cloridrico (*cloruro d'etilo*, C^4H^4,HCl). — Si satura l'alcool di gas cloridrico, si abbandona il miscuglio a sè stesso durante 24 ore, poi lo si distilla: si sprigiona un miscuglio di *gas cloridrico* ed *etere cloridrico* che si fa passare in una bottiglia di lavatura contenente una soluzione alcalina la cui temperatura deve essere superiore a 15°, perchè il cloruro d'etilo che bolle a 11° non vi si condensi.

Il *cloruro d'etilo* attraversa poi un tubo ripieno di frammenti di cloruro di calcio che lo disidrata, e viene raccolto in un recipiente accuratamente raffreddato. Al di sotto di 11°, il cloruro d'etilo è un liquido senza colore, mobile, di un odore piacevole, solubile in tutte le proporzioni nell'alcool, poco solubile nell'acqua che ne scioglie solo 1/50 del suo peso; abbrucia con una fiamma bianca orlata di verde. Facendo giungere una corrente di cloro e di clururo d'etilo in un gran pallone, in fondo al quale si trova uno strato d'acqua, ed esponendo il pallone alla luce del sole, riflessa da uno specchio, si ottiene una serie regolare di prodotti di sostituzione isomeri con quelli che dà l'*idrogeno bicarbonato*, ma che godono di proprietà differenti:

$$C^4H^4Cl^2,\ C^4H^3Cl^3,\ C^4H^2Cl^4,\ C^4HCl^5,\ C^4Cl^6.$$

Eteri misti. — Gli eteri misti derivano dagli alcool colla sostituzione all'idrogeno tipico di un radicale alcoolico; essi risultano da una eliminazione d'acqua a spese di varie molecole di alcool diversi. Se adunque nell'alcool C^4H^4,H^2O^2, si sostituisce ad H^2O^2 un alcool quale $C^2H^4O^2$ o $C^4H^6O^2$, ecc., si ottiene un *etere misto etilmetilico* $C^4H^4(C^4H^6O^2)$, o *etilmetilico* $C^4H^4(C^4H^6O^2)$. Quest'ultimo non è che *etere ordinario*.

Questi eteri si formano per l'azione dell'etere jodidrico sopra un alcoolato alcalino, o dell'acido solforico sopra un miscuglio di due alcool.

Etere ($C^8H^{10}O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) = 74$; *densità* $= 0,75$). — L'*etere ordinario* è il tipo degli *eteri misti*. Si fa un miscuglio di 7 parti d'alcool a 33° e 10 parti d'acido solforico a 66°; lo si introduce in un pallone mantenuto fra 140° e 145° (fig. 193). I vapori si recano in un tubo attorno al quale circola

costantemente dell'acqua fredda, poi in una bottiglia del pari raffreddata. Una tubulatura del pallone è munita di un tubo ad imbuto immergentesi nel liquido, nel quale arriva costantemente un sottil getto d'alcool che surroga mano mano quello che si trasforma in etere. L'etere così ottenuto è misto con acqua, alcool ed alcune materie eterogenee. Lo si fa digerire durante 24 ore con un latte di calce caustico, avendo cura d'agitare di quando in quando, affine di mescolar bene tutte le sue parti. Liberato l'etere dall'alcool, viene a galla un liquore alcalino: lo si lava coll'acqua, poi lo si asciuga sopra del cloruro di calcio e lo si rettifica a bagnomaria sopra del sodio che toglie le ultime tracce d'acqua e di alcool. L'etere medicinale è sempre misto con alcool e segna 56° all'areometro.

L'*etere* è un liquido affatto distinto dall'alcool che lo ha fornito. Difatti è assai più mobile, più leggero; il suo odore è forte, penetrante, il suo sapore è ardente, acre, amaro. È tanto volatile, che entra in ebullizione a 35°,5 e svapora completamente, in capo a pochi istanti, in una corrente d'aria. In questo caso, esso produce un abbassamento di temperatura che va fino a — 15°. È per tal ragione che, versato sulla mano produce un freddo istantaneo che, in certe circostanze, può divenir salutare, per esempio, per dissipare l'emicrania; allora lo si applica sulla fronte e sulle tempie. È assai più combustibile dell'alcool; prende fuoco immediatamente avvicinandogli una candela ed abbrucia con una fiamma bianca, fuligginosa, estesissima. Siccome il vapore d'etere si spande assai prontamente nell'atmosfera ad una distanza abbastanza grande e la rende infiammabile, il travasare questo liquido in un luogo dove ci sia qualche corpo in combustione è sempre pericoloso.

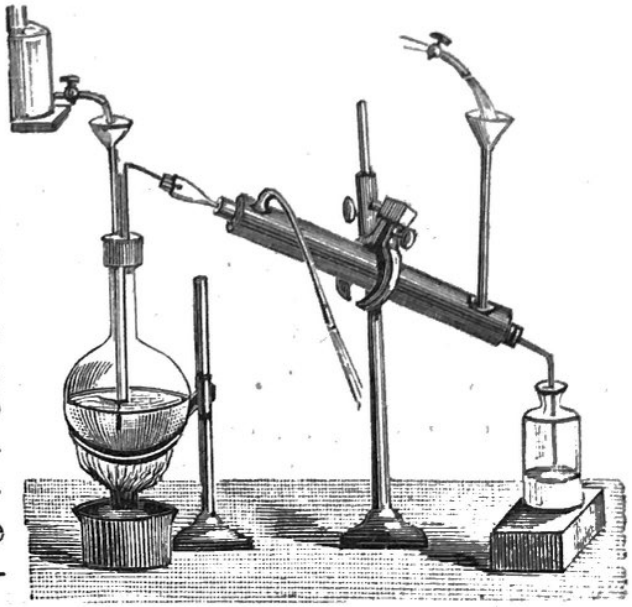


Fig. 193. — PREPARAZIONE DELL'ETERE.

Le disgrazie accadute per imprudenza non sono punto rare, perciò sarebbe desiderabile che non si potesse penetrare nei magazzini ove ci sono depositati d'etere e d'altre materie infiammabili se non muniti di una *lampada di Davy*.

L'*etere* è appena solubile nell'acqua. Il *liquore anodino minerale d'Hoffmann*, che è generalmente adoperato per richiamare alla vita le persone cadute in deliquio, è un miscuglio di parti eguali di etere e d'alcool. In dose poco elevata, l'etere cagiona l'ebbrezza, accompagnata da una debolezza generale, ma che si dissipa prontamente.

Fin dal 1846 si riconobbe in questo liquido una nuova e preziosa proprietà. Aspirato coll'aria durante alcuni minuti, il vapore d'etere immerge il cervello in uno stato d'inerzia, conosciuto sotto il nome d'*anestesia* e di cui abbiamo parlato trattando del *protossido d'azoto* che gli si sostituisce tal-

volta, come pure il *cloroformio* (1). Ma, come dicemmo, l'amministrazione di questi agenti anestesici esige la massima prudenza; perchè la prontezza colla quale essi operano sui centri nervosi fa ben presto varcare la leggera distanza che separa il periodo di stupefazione dal periodo di asfissia, e pur troppo le statistiche registrano molti casi di morte prodotti dall'inspirazione mal regolata dell'etere o del cloroformio. Girardin racconta il seguente aneddoto:

Un negoziante di Grosswardin (Ungheria) aveva, nel 1860, confidato ad un vetturale parecchie casse di droghe e di spezie arrivate da Vienna, per condurle fino a Klausenburg. Gli aveva raccomandato sopratutto una delle casse ove si trovavano delle bottiglie. Quell'uomo imaginò che essa contenesse dei liquori eccellenti, e durante una fermata l'aprì e ne trasse fuori una bottiglia piena di cloroformio. L'assaggiò, ne fece assaggiare a sei altri contadini, due dei quali, che ne avevano preso di più, s'addormentarono sul momento. Credendo che fosse acquavite molto forte, ne offrì ad altre persone. Quelli che ne bevevano poco, cadevano in un torpore da cui uscivano bentosto; perfino il semplice odore bastava per stordire qualcuno. Ma due individui che ne avevano preso di più, erano cadaveri meno di due ore dopo. Vedendo ciò, il vetturale ripartì in fretta per Klausenburg; ma la giustizia si mise sulle sue tracce; fu arrestato e ricondotto al villaggio, dove la sua imprudenza aveva cagionato quella disgrazia, molto ammalato egli stesso, col viso rosso, le orecchie scarlatte, gli occhi pallidi e torbidi. Non potè essere giudicato, perchè morì alcune ore dopo (fig. 194 a pag. 521).

La grande volatilità dell'etere e la forza elastica del suo vapore furono usufruite da un ingegnere francese, il Du Tremblay, per surrogare il vapore acqueo nelle macchine dei bastimenti. Invece di condensare il vapore acqueo che esce dal cilindro di una macchina ordinaria e che si perde senza utilità, Tremblay lo conduce in contatto colle pareti di un recipiente contenente dell'etere: questo assorbe il calore, lo condensa e fornisce una massa di vapore che va a far muovere lo stantuffo di un cilindro particolare, il cui lavoro viene ad aggiungersi a quello del primo vapore. Le macchine mosse con questo sistema portano il nome di *macchine a vapore* combinate. Aggiungiamo che sopra un gran numero di bastimenti all'*etere* fu sostituito il *cloroformio*, e che fu proposta l'*aldeide* come quella che presenta vantaggi ancora più grandi.

Solfito acido d'ossido d'etilo o acido etilsolforoso ($C^4H^5O,HO,2SO^2$ o $C^4H^6S^2O^6$). — Quest'acido è un liquido oleoso, inodoro, di un sapore molto acido, disgustoso, che somiglia all'idrogeno fosforato, di una densità di 1,3. Col raffreddarsi, quest'olio depone dei cristalli trasparenti: l'*acido etilsolforoso* è solubile in ogni proporzione nell'acqua e nell'alcool; attira l'umidità dell'aria.

(1) Sostituendo ad uno o più atomi dell'idrogeno degli idrocarburi altrettanti atomi di cloro, bromo, sodio, si ottengono derivati detti di sostituzione. Il più importante di questi derivati è il *cloroformio* o *triclorometano* che si forma in diverse reazioni. Lo si prepara distillando un miscuglio di 3 parti di alcool con 50 parti di cloruro di calce e 100 di acqua in un'ampia storta: il cloroformio distilla insieme al vapore acqueo e si condensa con questo. Il cloroformio è un liquido incoloro, di odore etereo, di sapore dolciastro; bolle a 61°; i suoi vapori producono l'anestesia e su ciò si basa il suo uso nelle operazioni chirurgiche.
Analoghi al cloroformio sono il *bromoformio* e il *jodoformio*.

Si ottiene questo composto trattando il solfidrato d'etilo coll'acido nitrico di una densità di 1,23: si scalda dolcemente, la reazione è vivissima; si fa evaporare a bagnomaria per scacciare l'eccesso d'acido nitrico, si allunga coll'acqua, poi si aggiunge del carbonato di piombo in eccesso; si filtra e si concentra per far cristallizzare l'etilsolfito di piombo, che si scioglie di nuovo per decomporlo coll'acido solfidrico; si filtra e si fa evaporare a bagnomaria. Quest'acido forma dei sali che hanno per formula $C^4H^5O,MO,2SO^2$.

Etere solforico, solfato d'ossido d'etilo (C^4H^5O,SO^3). — Il *solfato d'ossido d'etilo,* chiamato anche *etere solforico* dal modo della preparazione, o semplicemente *etere* nel linguaggio ordinario, è un liquido oleoso, senza colore quando è puro, di un sapore ardente, ha l'odore di menta piperita; la sua densità è di 1,12; bolle verso + 140°; è difficilissimo da distillare senza che si decomponga almeno in parte: dà allora del gas acido solforoso, dell'alcool ed anche del gas oleofacente. Si scioglie quasi istantaneamente nell'acqua, sopratutto quando lo si scalda: se lo si fa bollire, distilla dell'alcool e resta un acido vinico, che si suppone essere acido *metionico.* Il solfato d'ossido d'etilo assorbe il gas ammoniaco secco: il liquido si scalda; resta del solfotamato d'ammoniaca, la cui formula è $NH^4O,C^{16}H^{22}O^4S^4O^{12}$. L'acido nitrico scioglie quest'etere senza alterarlo; il cloro non lo decompone a freddo; il solfidrato di potassa lo trasforma in solfidrato d'etilo: si deposita del solfato di potassa.

Per ottenere questo etere, si mette dell'etere puro in un pallone che si immerge in un miscuglio di ghiaccio e di sale; poi vi si fanno passare dei vapori d'acido solforico anidro: il liquido diventa siropposo; lo si agita col suo volume d'etere e quattro volte il suo volume d'acqua. Si formano due strati; si decanta lo strato inferiore che è acidissimo; si agita l'altro con latte di calce per saturare l'acido solforoso che esso contiene; si filtra e si scalda in una storta a bagnomaria per scacciare l'etere ordinario; si lava il residuo con un po' d'acqua, che si toglie mediante delle liste di carta da filtro, e si fa essiccare nel vuoto.

Aldeide ($C^4H^4O^2$). — L'*aldeide* fu ottenuta da Döbereiner; Gerhardt le dà il nome d'*idruro d'acetilo,* da un radicale ipotetico, al quale egli dà per formula $C^4H^3O^2$ e che suppone dover essere gasoso. L'*aldeide* è un liquido senza colore, d'un odore speciale, soffocante; la sua densità è di 0,79 a + 18°. Entra in ebollizione a + 221°,8; la densità del suo vapore è di 1,532. Il suo equivalente $C^4H^4O^2$, corrisponde a due volumi di vapore. Questo liquido è estremamente mobile; si infiamma facilmente ed abbrucia con una fiamma debole, e non fuligginosa; si scioglie nell'alcool e nell'etere.

L'*aldeide,* mista con acqua, assorbe molto facilmente l'ossigeno dell'aria e finisce col cangiarsi in acido acetico; al contatto del nero di platino, quest'ossidazione è rapidissima. In presenza dell'ammoniaca, quest'alterazione dell'aldeide è più pronta, ma meno completa; ad un dato momento si sviluppa un forte odore di cimici. Il composto ammoniacale che ne risulta è cristallizzabile: lo si chiama *aldeidato d'ammonica;* si suppone del pari che esista un *acido aldeidico,* che avrebbe per formula $C^4H^4O^3$ e sarebbe il passaggio obbligato dall'*aldeide* all'*acido acetico,* la cui formula è $C^4H^4O^4$. La combinazione ammoniacale cristallizzata tenderebbe a confermare quest'ipotesi se di-

fatti vi si trovasse un equivalente d'ossigeno di più; ma la sua composizione è $C^4H^4O^2,NH^3$. Gerhardt pensa che quest'*acido aldeidico* non sia che un miscuglio ad equivalenti eguali d'aldeide e d'acido acetico (1):

$$C^4H^4O^2 + C^4H^4O^4 = C^8H^8O^6 \text{ o } 2(C^4H^4O^3).$$

Metaldeide. — L'*aldeide* si modifica spontaneamente o sotto influenze che non si conoscono, e produce così i tre isomeri. Quando essa è conservata in un tubo chiuso alla lampada, si vedono formarsi dei cristalli prismatici allungati, trasparenti, splendidissimi, senza odore, insipidi, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool; a 120°, questi cristalli si riducono, senza fondersi, in vapori che si condensano in leggeri fiocchi. Questa modificazione fu chiamata *metaldeide*. Lo stesso composto sembra formarsi quando si aggiungono all'aldeide, allungata con metà del suo volume d'acqua, delle tracce d'acido nitrico; se si immerge il miscuglio nel ghiaccio, non tardano a depositarsi aghi prismatici.

Paraldeide. — I cristalli di *metaldeide* sono ricoperti di un liquido trasparente, senza colore, di un odore piacevole, d'un sapore ardente, che bolle + 120° e distilla senza alterarsi; la densità del suo vapore è di 4,583. Questo nuovo corpo, al quale si dà il nome di *paraldeide*, si cambia al contatto dell'aria in un acido speciale, che forma cogli alcali dei sali cristallizzabili che riducono facilmente i sali d'argento: scaldata con tracce d'acido solforico, la *paraleide* ridiviene *aldeide*.

Elaldeide. — L'*aldeide* si trasforma qualche volta spontaneamente col freddo in un altro isomero, molto differente dalla *metaldeide*, che cristallizza in lunghi aghi, trasparenti, senza colore, perchè quei cristalli si fondono a + 2° ed entrano in ebollizione a + 94°, producendo un vapore la cui densità è di 4,457. Questo composto non viene annerito dalla potassa, non si combina coll'ammoniaca, e non riduce i sali d'argento; lo si chiama *elaldeide*. Le densità dei vapori della *paraldeide* e dell' *elaldeide* essendo sensibilmente 3 volte quella dell'*aldeide*, la loro formula deve essere quella di questo composto moltiplicata per 3, vale a dire $C^{12}H^{12}O^6$, egualmente per 2 volumi di vapore. Il cloro in soluzione nell'acqua e l'acido nitrico convertono rapidamente l'aldeide in acido acetico. Il cloro gasoso ed il vapore di bromo agiscono vivamente su questo corpo e lo cambiano in *cloralio* ed in *bromalio*, nei quali 3 equivalenti di idrogeno sono eliminati o sostituiti da quantità equivalenti di questi corpi, il che dà

$$C^4HCl^3O^2 \text{ e } C^4HBr^3O^2.$$

---

(1) I principali rappresentanti delle aldeidi sono l'aldeide *metilica* o *formica* e l'aldeide *etilica* od *acetica*. L'*aldeide metilica* o *formica* si ottiene facendo passare una miscela di vapori di alcool metilico e di aria sopra una spirale di platino incandescente, ovvero distillando il formiato di calce. L'*aldeide etilica* od *acetica* si produce colla ossidazione dell'alcool etilico mediante il biossido di manganese o l'acido cromico, oppure dirigendo i vapori di alcool misti ad aria su una spirale di platino rovente, o meglio di tutto distillando una miscela di alcool al 90 per 100, acido solforico concentrato, acqua e bicromato potassico. L'aldeide acetica è un liquido mobile di odore particolare; bolle a 21°; abbandonata all'aria si ossida lentamente convertendosi in acido acetico; riduce istantaneamente la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento separandone l'argento che sotto forma di specchio metallico aderisce alle pareti del vaso.

L' ossicloruro di carbonio agendo sul vapore dell' aldeide in un pallone dà luogo ad un abbondante svolgimento di gas cloridrico e di gas carbonico che trascinano dei vapori; condensando questi ultimi in un recipiente raffreddato con ghiaccio e sale, si ottiene un liquido che cristallizza in laminette, fusibili a 0°; il liquido bolle a + 45°; la densità del suo vapore è 2,1887.

Gli acidi solforico e fosforico concentrati misti coll' *aldeide* producono un liquido denso che si carbonizza. L' acido cloridrico gasoso ed asciutto è assorbito dall' aldeide pura posta in un miscuglio refrigerante; si producono allora due strati incolori: l' inferiore non è altro che acqua satura d' acido cloridrico; il superiore deve essere decantato immediatamente, perchè i due liquidi reagiscono l'uno sull'altro. Questo prodotto rettificato parecchie volte sopra del cloruro di calcio, bolle a + 117°, la densità del suo vapore è di 5,08. Il suo odore è un miscuglio di quelli dell'aldeide e dell'acido cloridrico. La sua formola, paragonata a quella dell'aldeide, è C^4H^4ClO, vale a dire che un equivalente di ossigeno fu sostituito da uno di cloro.

L'acido solfidrico produce coll'aldeide un composto nel quale i 2 equivalenti d'idrogeno sono sostituiti da 2 di solfo:

$$C^4H^4O^2 + 2HS = C^4H^4S^2 + 2HO.$$

Gerhardt chiama questo composto *idruro di solfacetilo*. Si potrebbe indicarlo più semplicemente col nome di *solfaldeide;* lo si chiama pure *mercaptano* (1) *acetico*. La potassa e la soda caustiche scaldate colla soluzione acquosa d'aldeide producono, come coll'alcool, il composto conosciuto sotto il nome di *resina d' aldeide*, ed in oltre un liquido oleoso, che si può separare, e che all'aria si converte rapidamente in un'altra resina, d'un giallo aranciato, solubile nell'alcool e nell'etere, e soltanto un poco nell' acqua. Durante questa azione, l'acido si cambia in un miscuglio d' acetato e di formiato alcalini. L' ammoniaca si combina facilmente coll' aldeide producendo una specie di sale, che si chiama aldeidato d'ammoniaca; esso cristallizza assai facilmente. Liebig lo ha usufruito per ottenere, più facilmente che con ogni altro processo, l'aldeide perfettamente pura. Questi cristalli sono romboedri acuti, senza colore, brillanti, trasparenti, fusibili verso + 75°; distillano senza alterazione a + 100°, producendo un vapore infiammabile, che ha un po' l'odore dell'essenza di trementina. Questi cristalli sono molto solubili nell'acqua, un poco nell'alcool ed appena solubili nell'etere: la soluzione rende verde il sciroppo di viola ed annerisce la curcuma.

L'*aldeidato d'ammoniaca* si altera all'aria; annerisce e spande un odore di materie animali bruciate. In soluzione nell' alcool, assorbe il gas acido solforoso, ed ove si abbia cura di raffreddare opportunamente la soluzione, dà un composto cristallizzabile in aghi senza colore: questo composto è molto solubile nell' alcool assoluto; ha una debole reazione acida; si altera lentamente all'aria. La sua composizione è $C^4H^4O^2,NH^3,2SO^2$.

---

(1) Diconsi mercaptani gli alcool in cui l'idrogeno è surrogato dal solfo: il nome di mercaptano *(mercurium captan)* ricorda la proprietà caratteristica di questi composti di combinarsi al mercurio decomponendo l'ossido di mercurio. (GABBA.)

Quando si tratta l'*aldeide* coll'ossicloruro di carbonio, facendola passare in vapore in un pallone, la reazione si manifesta con un forte sviluppo d'acido cloridrico; conducendo i prodotti gasosi in un recipiente fortemente raffreddato, vi si condensa un liquido che non tarda a cristallizzarsi in laminette allungate, fusibili a 0° circa, come lo si è già detto, e che bolle a + 45° quando fu purificato mediante parecchie distillazioni. La sua analisi condusse alla formula C^2H^3Cl, che è confermata dalla densità del suo vapore. Quest'isomero dell'etileno clorato, si chiama *cloraceteno:* è più pesante dell'acqua, in fondo alla quale si riunisce e prende la consistenza del burro; se lo si scalda si scioglie decomponendosi; il liquore è liquido e contiene dell'aldeide e dell'acido cloridrico.

L'*aldeide* è il risultato di una disidrogenazione dell'alcool per mezzo dell'ossigeno che gliene toglie 2 equivalenti per produrre dell'acqua. Infatti,

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + 2HO.$$

Il nome di questo composto non è che l'abbreviatura d'alcool disidrogenato. Tuttavia l'alcool non è il solo corpo da cui si possa estrarre l'aldeide per via d'ossigenazione: la caseina, la fibrina, la salicina, ecc., ne producono pure, come anche la distillazione secca dell'acido lattico e di alcuni lattati, come, per esempio, quello di rame.

Il metodo più comunemente adoperato per ottenere l'aldeide consiste nel distillare un miscuglio di 6 parti d'acido solforico, 4 d'acqua, 4 d'alcool a 80° dell'alcoolometro, e 6 di biossido di manganese ridotto in polvere finissima: si prende una storta di una capacità relativamente grandissima, perchè, sopratutto al principio dell'operazione, si produce un gonfiamento notevolissimo; i vapori devono attraversare un refrigerante, intorno al quale passa una corrente d'acqua fredda, ed il recipiente è circondato di ghiaccio, o meglio di un miscuglio di ghiaccio e d'un po' di sale marino. Quando l'operazione è terminata, si mette il prodotto distillato in un'altra storta, con del cloruro di calcio fuso, e si distilla di nuovo; quest'operazione non ha altro scopo che di togliergli l'acqua ch'esso contiene, perchè gli eteri acetico e formico che l'accompagnano distillano poi con esso. Per purificarlo lo si scioglie nell'etere; si mette il vaso che contiene questo liquido in un miscuglio refrigerante per saturarlo di gas ammoniaco secco. L'aldeidato d'ammoniaca che si produce cristallizza: si decanta il liquido; si lavano i cristalli coll'etere, poi si seccano all'aria. Quando l'etere è evaporato, si sciolgono i cristalli nel loro peso d'acqua; vi si aggiunge dell'acido solforico allungato coll'acqua, in quantità un po' maggiore di quello che abbisogna per neutralizzare l'ammoniaca; si distilla a bagnomaria, facendo passare i vapori da un refrigerante nel quale sgorga dell'acqua freddissima: il recipiente deve essere circondato di ghiaccio misto a sale; si rettifica distillando sopra del cloruro di calcio colle stesse disposizioni, ma mediante un bagnomaria che non deve essere a più di 30°.

Cloralio o aldeide triclorata ($C^4HCl^3O^2$). — Questo composto fu scoperto da Liebig nel 1832, facendo passare del cloro attraverso l'alcool assoluto, raffreddato dapprima a 0°; poi, quando l'assorbimento è terminato, riscaldato

a poco a poco fino all'ebollizione. È un liquido senza colore, di un odore penetrante. Gli alcali acquosi lo trasformano in *formiato* ed in *cloroformio*. Coll'acqua, forma un *idrato di cloralio* che, introdotto nello stomaco o negli intestini in dose di 1, 2, 3, 4 o 5 grammi al più, agisce come anestesico. La sua azione è più lunga a dichiararsi che quella del cloroformio, ma dura più

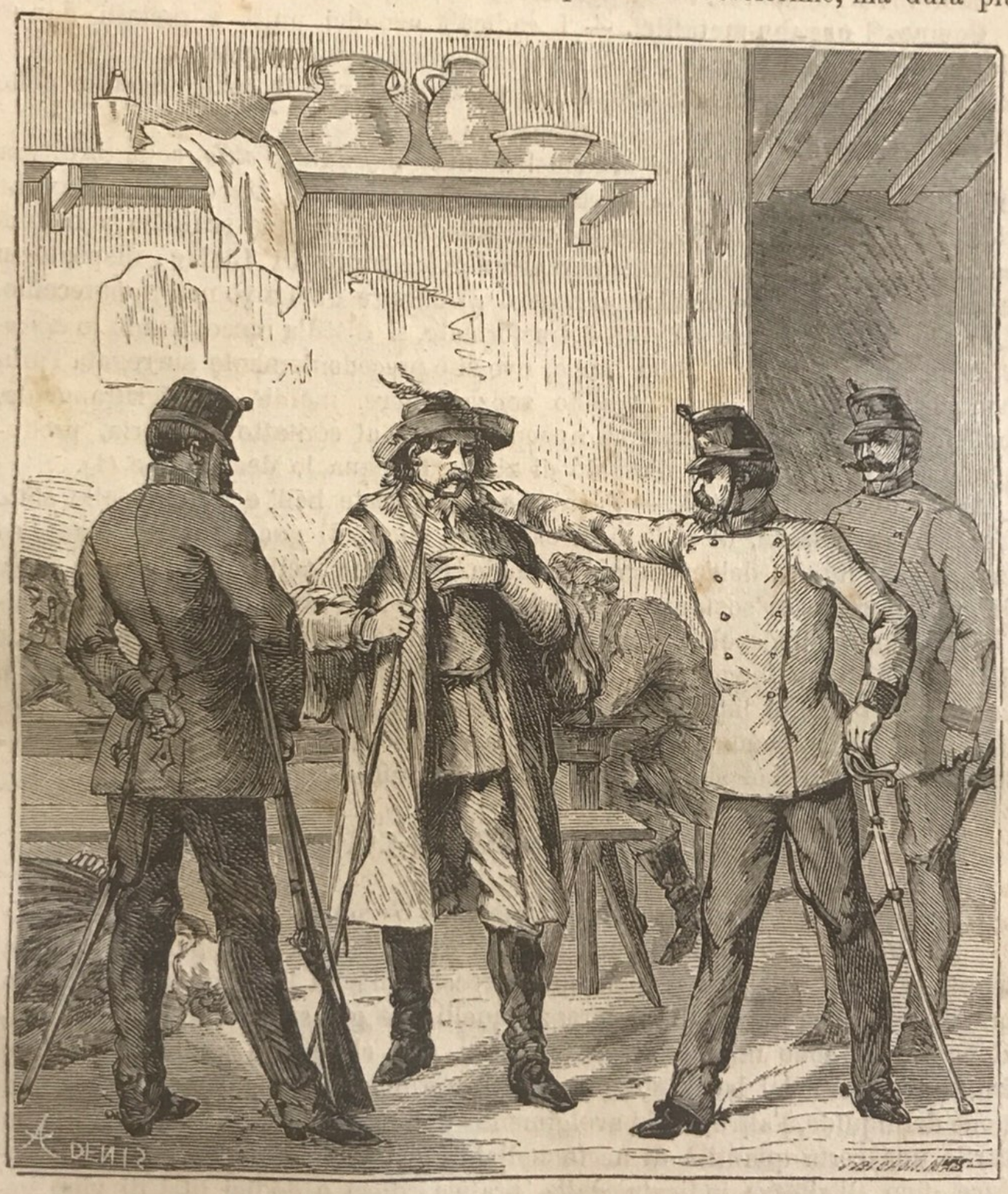


Fig. 194. — La giustizia si mise sulle tracce del vetturale.

a lungo. Lo si è adoperato contro i dolori della gotta, le coliche nefritiche, ecc. Oggidì se ne usa, e spesso anche se ne abusa, per combattere l'insonnia. È il primo anestesico che sia stato adoperato internamente.

Acetone (C^3H^6O). — L'*acetone* o *spirito piroacetico* è un liquido senza colore, di un odore empireumatico, infiammabile, che si produce nella distilla-

zione secca degli acetati, come pure dello zucchero, dell'acido tartarico, dell'acido citrico, ecc. Fu scoperto nel 1754 da Courtenvaux e studiato dai fratelli Derosne. Gli acetoni derivano dalle aldeidi per la sostituzione di una molecola idrocarbonata ad una molecola d'idrogeno. Si ottengono distillando i valerianati ed i butirrati di potassio o di sodio.

Composti organo-metallici. — I radicali acoolici uniti a metalli danno dei composti detti *organo-metallici*. Questi corpi sono numerosi; il tipo è lo *zincoetilo*, frequentemente adoperato per introdurre il radicale etilo nelle molecole.

Lo *zincoetilo* ($C^3H^{10}Zn^2$) si ottiene trattando il *joduro d'etilo*, colla tornitura di zinco, in presenza d'una piccola quantità di lega di zinco e di sodio che determina la reazione. Si introduce il tutto in un pallone scaldato a bagnomaria e messo in comunicazione con un refrigerante di Liebig, disposto in senso inverso, per permettere ai vapori di affluire di nuovo nell'apparecchio. Quando tutto il joduro di etilo è trasformato, si distilla raccogliendo lo *zincoetilo* in un recipiente a collo lungo, ove si è precedentemente surrogata l'aria con gas illuminante. È un liquido senza colore, mobile, assai rifrangente, bollente a 118°, che s'infiamma appena giunge al contatto dell'aria, producendo dei vapori bianchi d'ossido di zinco. L'acqua lo decompone (1).

Acido acetico ($C^4H^4O^4$). — L'*acido acetico* esiste bell' e formato allo stato d'acetato di potassa, di soda o di calce, nel succo di quasi tutte le piante ed in parecchi liquidi dell'economia animale. Si forma nella distillazione secca di gran numero di sostanze organiche, il legno, l'amido, ecc. Si produce nell'ossidazione dell'alcool contenuto nel vino, nella birra o nel sidro, al contatto dell'aria e di un fungo microscopico detto *micodermo*, ed allora prende il nome d'*aceto*. Ogni liquido contenente alcool, o suscettibile di divenire alcoolico colla fermentazione, può servire alla fabbricazione dell'aceto. Questa acetificazione dell'alcool si rappresenta colla formula

$$C^4H^6O^2 + 4O = H^2O^2 + C^4H^4O^4.$$

L'*aceto* si prepara con tre diversi metodi che sono:

1.° *Metodo d'Orleans*. In una officina ove la temperatura può essere mantenuta a + 25° e 30°, si dispongono parecchie file di barili in piedi uno sopra l'altro; si scelgono di preferenza quelli che già servirono alla fabbricazione perchè sono impregnati di fermento, e si chiamano *madri di aceto*. Nel fondo superiore dei barili sono praticati due o tre buchi, l'uno per introduzione del liquido, l'altro per lo svolgimento dell'aria. Si versa dapprima in ogni barile una certa quantità di aceto bollente, poi ogni otto giorni vi si introduce, fino all'altezza indicata dalla pratica, dieci o dodici litri di vino generoso e chiaro, che è filtrato sui trucioli di faggio. In meno di quindici giorni l'acetificazione è completa. Si estrae allora da ogni barile la metà del-

(1) Lo zincoetilo ed i zincoderivati in genere sono molto importanti per la chimica organica in quanto che si impiegano di frequente nella sintesi di molti corpi per la facilità con cui reagiscono coi cloruri dei metalloidi: così lo zincoetilo reagendo sul tetracloruro di silicio produce cloruro di zinco e silicioetilo; reagendo sul cloruro di mercurio produce mercurio etilo; sul cloruro di piombo dà il piombo etilo.

l'aceto, e si ricomincia l'operazione con nuovo vino. L'aceto di vino bianco è più stimato; d'altra parte si può scolorare l'aceto di vino rosso col carbone animale, precedentemente lavato coll'acido cloridrico; da ultimo si toglie una parte del calore nell'istesso tempo che si chiarifica l'aceto; versando in una botte da 230 litri un litro di latte spannato, sbattendo vivamente e lasciando deporre.

Nel Nord si acidifica la birra non luppolizzata; nei paesi del sidro si acidifica il sidro di mele e di pere, lasciando qualche tempo questi liquidi in barili superiormente bucherati; ma gli aceti ottenuti non valgono mai gli aceti di vino.

2.° *Metodo tedesco.* Si mescola ad un'acquavite che segna 22° o 25° circa un millesimo di una materia fermentabile qualunque, sia del succo spremuto di barbabietole, di pomo, di pero di terra; sia del mosto fermentato di orzo o di segale, sia del miele od anche dell'aceto comune. Si fa colare questo miscuglio lentamente, ma in modo continuo, in un barile, riempito di trucioli di faggio, inzuppati prima in aceto forte (fig. 195). Nella parte bassa del barile sono aperti dei piccoli buchi ed il coperchio è munito di tubi, per mantenere nell'interno una corrente d'aria non interrotta; uno dei tubi serve alla introduzione del liquido, l'altro allo sprigionamento dell'aria. Il liquido spandendosi uniformemente pei trucioli presenta all'aria una grandissima superficie; assorbe l'ossigeno con una rapidità tale, che la temperatura si alza fino a +30°, e vien trasformato a metà in aceto; basta versarlo in un nuovo barile per operare una completa acetificazione, che è terminata in alcune ore. Il liquido acetificato sgorga dal barile, da un robinetto posto nella parte inferiore.

Fig. 195. — Fabbricazione dell'aceto.

3.° *Processo Pasteur.* Il nuovo processo Pasteur, che è applicabile a tutti i liquidi alcoolici, è quattro volte più rapido e, per conseguenza, più economico degli altri processi.

I migliori vasi da adoperarsi sono delle tine di legno, rotonde o quadrate, poco profonde e munite di coperchio. All'estremità vi sono delle aperture di piccole dimensioni pel movimento dell'aria; s'introduce in ciascuna di queste tine dell'acqua comune, contenente 2 per 100 del suo volume d'alcool ed 1 per 100 d'acido acetico proveniente da un'operazione precedente, ed inoltre alcuni diecimillesimi di fosfati d'ammoniaca, di potassa o di magnesia. Alla superficie di questo liquido si spande del *fiore d'aceto* mediante una bacchetta di vetro stata immersa in una tina in funzione e dove il *micodermo* è in piena vegetazione. La pianticella si moltiplica e ricopre bentosto la superficie del liquido senza lasciare il più piccolo posto vuoto. Nello stesso tempo l'alcool si acetifica. Appena l'operazione è bene avviata, e la metà, per esempio, della

quantità d'alcool impiegata all'origine, è trasformata in acido acetico, s'aggiunge ogni giorno dell'alcool in piccole dosi, o del vino, o della birra alcoolizzata, per mezzo di tubi di gomma elastica, saldati sul fondo della tina. Mediante quei tubi, nei quali furono lateralmente praticati dei piccoli buchi, si evita di sollevare le assi del coperchio, o di spostare il velo di micodermo della superficie. Si continuano queste addizioni finchè la tina abbia ricevuto alcool bastante perchè l'aceto abbia a marcare il titolo commerciale desiderato.

Allora s'estrae quest'ultimo e la tina è nuovamente messa in lavoro. Una tina d'un metro quadrato di superficie che contiene da 50 a 100 litri di liquido, fornisce ogni giorno l'equivalente di 5 o 6 litri d'aceto. I vantaggi di questo metodo sono tanto più sensibili quanto più grandi sono i vasi nei quali si opera, perchè la temperatura v'è più bassa. Un termometro che dà i decimi di grado, il cui serbatojo si tuffa nel liquido ed il cui cannello esce dalla tina da un buco praticato nel coperchio, permette di seguire con facilità l'andamento dell'operazione.

Composti azotati. — All'alcool corrispondono dei *composti azotati*, gli uni basici, gli altri neutri. I composti basici *(ammoniache composte)* possono essere rappresentati dalla combinazione di 1 equivalente d'alcool ($C^4H^4[H^2O^2]$) con un equivalente d'ammoniaca AzH^3 ed eliminazione di H^2O^2. I composti neutri *(amidi e nitrili)* possono essere rappresentati dalla combinazione dell'equivalente d'acido con l'equivalente d'ammoniaca di H^2O^2 e di $2H^2O^2$.

Ammoniache composte (Amine). — Certe ammoniache composte si producono colla distillazione secca di diverse materie azotate, il sangue, il corno, la pelle forniscono della *metilamina*, della *butilamina;* la *trimetilamina* esiste nella salamoja delle aringhe, ecc. Segnaleremo solo le proprietà d'alcune fra queste *amine* (1).

La *metilamina* s'ottiene allo stato di purezza coll'azione della potassa sul cianato di metilo *(etere metilcianico)* od anche trattando la cloropicrina con acido acetico e limatura di ferro; si trova anche fra i prodotti di decomposizione di molti alcaloidi naturali. Le sue proprietà sono quasi identiche a quelle dell'ammoniaca. È un gas senza colore, d'un odore ammoniacale, molto solubile nell'acqua che ne scioglie, a 12°, 1153 volte il suo volume. La soluzione acquosa presenta i caratteri della soluzione d'ammoniaca; il suo sapore è caustico, la sua reazione fortemente alcalina. Essa precipita gli ossidi metallici e scioglie l'ossido di rame, colorandosi fortemente in turchino; quando la si avvicina ad una bacchetta di vetro bagnata d'acido cloridrico, dà dei fumi bianchi di cloridrato; per tutti questi caratteri, si potrebbe confondere la *metilamina* coll'*ammoniaca,* se si volesse accontentarsi d'un esame superficiale. Ciò nullameno, si giunge a separare queste due basi trasfor-

---

(1) Le combinazioni azotate dei radicali alcoolici si dicono amine: questi corpi sono analoghi all'ammoniaca così nella costituzione come nelle proprietà: diconsi *monoamine* quelle che derivano da una sola molecola di ammoniaca, per esempio la metilamina. Le *diamine* risultano da due molecole di ammoniaca riunite in una sola da un radicale bivalente, tale è l'etilenodiamina. Le amine poi diconsi *primarie, secondarie, terziarie,* secondo che uno, due o tre atomi di idrogeno dell'ammoniaca sono stati sostituiti da radicali alcoolici: l'etilamina è una monoamina primaria, la dietilamina è una monoamina secondaria. (GABBA.)

mandole in cloridrati, riprendendo questi coll' alcool assoluto, nel quale il cloridrato di *metilamina* è solubile.

La *dimetilamina* è un gas salubile nell'acqua.

La *dietilamina* è liquida, solubile essa pure nell'acqua.

La *trimetilamina* trovasi, come già accennammo, nella salamoja delle acciughe, nel *chenopodium vulvaria*, ecc. e si produce nella distillazione di alcuni alcaloidi, per esempio la narcotina colla potassa. Si prepara in grande dalla betaina che trovasi nella melassa delle barbabietole; è liquida, solubile nell'acqua e bolle a 9°,8; forma sali cogli acidi.

L'*etilamina* è un liquido molto caustico, solubile nell'acqua in ogni proporzione; bolle a 18°; le sue proprietà l'avvicinano alla metilamina.

L'*idrato di tetraetilammonio* si isola coll'azione dell'ossido d'argento umido sul joduro corrispondente, ottenuto trattando la *trietilamina* col *joduro d'etilo*. Questo idrato è una massa bianca, cristallina, deliquescente; è anche caustico, energico quanto la potassa, di cui offre l'aspetto; assorbe l'acido carbonico dell'aria e non è scacciato dai suoi sali dalla potassa. Sotto l'azione del calore si decompone in acqua, *gas etileno* e *trietilamina*.

L'*idrato di tetrametilammonio* ha il medesimo aspetto e le medesime proprietà.

CAPITOLO III.

Olii essenziali, Gomme, Resine, Balsami, Vernici, Gomma elastica, Guttaperca.

Olii essenziali. — Tra i principii odoranti contenuti nei differenti organi dei vegetali esiste un certo numero di corpi volatili. Talvolta, questi principii volatili s'indicano col nome di *olii essenziali* od *essenze*, e si distinguono dagli *olii fissi* per la loro proprietà di lasciare una macchia traslucida come quella degli olii fissi, ma suscettibile di scomparire sotto l'influenza del calore. Questi corpi, dotati d'un odore vivo e penetrante, entrano in ebollizione intorno a circa 150°; hanno un sapore ardente, sono poco solubili nell'acqua, ma si sciolgono nell'alcool, nell'etere, negli olii grassi. Le *essenze* bruciano nell'aria con una fiamma fuligginosa.

Queste *essenze* formano un gruppo molto artificiale, perchè contiene dei corpi dotati di funzioni chimiche molto differenti; così vi si trova:

1.° Dei *carburi d'idrogeno:* essenza di trementina, di limone, di bergamotto ed isomeri, strioleno, ecc.;

2.° Degli *alcool*, come il borneolo (canfora di Borneo), il mentolo (canfora di menta), ecc.;

3.° Delle *aldeidi*, essenze di mandorle amare, di cumino, di cannella, di camomilla romana, ecc.;

4.° Degli *acidi:* acido benzoico, acido cinnamico;

5.° Degli *eteri* semplici o composti: essenza d'aglio, di senapa, di stiracina, ecc.

Queste *essenze* sono miste, nei succhi vegetali, sia con materie albuminoidi, sia con prodotti d'ossidazione (resine acide). Alcune essenze s'estraggono colla semplice pressione, ma il maggior numero s'ottiene mescolando le parti del vegetale od i succhi che li contengono, con dell'acqua e sottomettendo il tutto all'azione d'una corrente di vapore acqueo in un lambicco. La tensione del vapore delle *essenze* è abbastanza grande a 100° perchè esse vengano trascinate dal vapore acqueo; si ricevono in *recipienti fiorentini* (fig. 196), ove l'olio si riunisce alla parte superiore, se esso è più leggiero dell'acqua, e sgorga pel tubo ricurvo, mentre l'acqua, giungendo al fondo, esce dal collo di cigno. Quest'acqua conserva l'odore dell'essenza ed è adoperata in farmacia sotto il nome d'*acqua distillata*, per esempio: *acqua distillata di mandorle amare*. Il residuo della distillazione costituisce le resine secche.

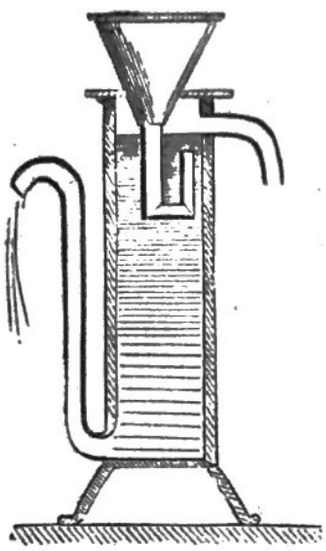


Fig 196.
RECIPIENTE FIORENTINO.

Gomme, Resine, Balsami, Vernici. — S'indica sotto il nome di *gomma* una sostanza solida bianca, gialla, o rossastra, incristallizzabile, che ha una frattura vitrea ed un sapore insipido; sostanza che vien trasudata naturalmente da molti alberi, e particolarmente dai nostri alberi fruttiferi, sotto forma d'un liquido denso e viscoso che bentosto indurisce all'aria. Spesso si determina questa trasudazione mediante incisioni praticate sulla scorza degli alberi. Si trovano inoltre dei principii gommosi nella maggior parte dei vegetali.

Nel commercio s'incontra: 1.° la *gomma arabica*, e la *gomma del Senegal*, in piccole masse arrotondate, ora bianche, ora giallo rossastre o rosse, solubili nell'acqua fredda; esse provengono dalle differenti specie di *mimose* che crescono in Egitto, in Arabia e nel Senegal; 2.° la gomma adragante, in nastri attorcigliati, che si estrae da piccoli arboscelli detti *astragali*, che vegetano nell'isola di Creta e nelle isole vicine; 3.° le *gomme* dette *del paese*, specialmente la *gomma di Francia*, che geme nelle nostre contrade, all'epoca della maturanza dei frutti, dagli albicocchi, mandorli, ciliegi, pruni, peschi, ecc. Queste *gomme* non sono mai corpi puri, ma miscugli, in proporzioni variabili, di due sostanze, o piuttosto di due generi di sostanze, l'uno solubile, che è la gomma propriamente detta e che è un *gommato di calce* o *di potassa* avente per formula $C^{12}H^{22}O^{11},CaO$; l'altro, che non si scioglie nell'acqua, ma solamente si gonfia molto e che si chiama *mucilagine*. È questa porzione che si trova sopratutto nella *gomma del paese* e nella *gomma adragante*. La sua composizione $C^{12}H^{20}O^{10}$ è quella dell'*amido*. D'altronde, le gomme differiscono pochissimo da questa sostanza; per virtù dei fermenti che agiscono in quantità, e sopratutto per l'azione degli acidi, esse possono dare un glucosio fermentabile. Le sostanze dette *arabina* (dalla gomma arabica), *cesarina* (dalla gomma del paese), *bassorina* (dalla gomma di Bassora), non sono che miscugli. Le gomme sono precipitate dall'alcool. La *gomma arabica* è specialmente ricercata in causa della sua grande solubilità nell'acqua fredda.

Le gomme s'adoperano nelle arti per fabbricare l'inchiostro ed il lucido da scarpe, per condensare i colori, apprettare e lucidare le stoffe, fare la colla, apprettare il feltro. I medici prescrivono le gomme per le loro proprietà dolcificanti; esse entrano nella composizione di molti siroppi, di pastiglie, di pozioni, ecc.; le pasticche di malva e di giuggiole non sono altro che miscugli di *gomma arabica* e di zucchero, aromatizzati col succo di queste piante.

I succhi resinosi del commercio sono miscugli ordinariamente molto complessi. Vi si trovano riuniti degli olii essenziali, degli acidi organici, alcuni sali a base di calce e di potassa, spesso della gomma, della cera, dell'amido, e sempre uno o più principii insolubili nell'acqua, ma solubilissimi nell'alcool bollente; è a questi che si dà il nome di *principii resinosi* o di *resine* propriamente dette. Quando nel miscuglio, la gomma è in proporzione abbastanza forte perchè il succo sia in parte solubile nell' acqua, alla quale comunica un aspetto latteo ed opaco, i naturalisti la chiamano impropriamente *gomma-resina*. Prende il nome speciale di *balsamo,* quando la resina è accompagnata d'acido benzoico o d'acido cinnamico, facili da isolarsi con un calore moderato.

I succhi resinosi si possono ragionevolmente considerare come olii volatili più o meno puri, condensati in seguito all'azione dell'aria o piuttosto dell'ossigeno. Ciò che v'ha di certo, si è che, con un contatto prolungato con questo gas, gli olii volatili finiscono col concretarsi ed acquistare l'aspetto e le principali proprietà dei succhi resinosi. Questi sembrano in generale derivare dai carburi d' idrogeno che, assorbendo l'ossigeno, si resinificano. È così, per esempio, che l'*essenza di trementina*, $C^{20}H^{16}$, si trasforma in *colofonia*, $C^{20}H^{16}O^{2}$, fissando 2 equivalenti d'ossigeno.

Del resto, tutti i succhi resinosi racchiudono ancora molto olio essenziale, che sembra tenerli in soluzione nei vasi delle piante. Difatti, si scaldi con acqua in un apparecchio distillatorio una materia resinosa qualunque, se ne estrarrà dell'olio volatile in maggiore o minor copia, ed il residuo sarà duro, secco e molto friabile. A Mont-de-Marsan (Landes), a Bordeaux, si distilla la trementina in grandi lambicchi di rame; essa fornisce così quasi il 15 per 100 del suo peso d'essenza. Il residuo è ciò che si chiama *catrame secco*, *arcanson*, o *colofonia*. L'ultimo nome di questa materia resinosa viene da Colofon, città della Jonia, d'onde gli antichi la traevano quasi esclusivamente. È con essa che i musicisti strofinano i crini de' loro archetti, perchè essendo così impesati, facciano meglio vibrare le corde de' violini ed altri istrumenti analoghi. Per questo uso, vien loro venduta in piccoli cilindri colati in astucci di carta.

È alla forte proporzione d'olio volatile che ancora racchiudono che la *trementina,* il *balsamo di copaive,* il *balsamo della Mecca*, il *balsamo del Perù,* lo *stirace* devono la loro mollezza o la loro liquidità.

Facendo agire successivamente sullo stesso succo resinoso diversi agenti, come l'acqua, l'alcool debole o forte, freddo o bollente, poi l'etere e le soluzioni alcaline, si giungono ad isolare gli uni dagli altri i diversi principii che vi sono allo stato di semplice miscuglio.

Quando le resine non trasudano da sè stesse dai vegetali, si mettono le

parti vegetali che ne sono più ricche, in digestione nell'alcool, il quale se ne carica. Alla soluzione si aggiunge dell'acqua e la si scalda per allontanare l'alcool; la resina viene a galleggiare allo stato fuso.

I principii resinosi hanno una serie di caratteri comuni che li collegano ad un medesimo tipo.

Quasi tutti sono duri, fragili e molto friabili, trasparenti o traslucidi, a frattura vitrea. Si offrono in masse amorfe, in lagrime o in grani staccati.

Sono spesso colorati in bruno o in rosso, ma è probabile che allo stato di purezza, essi siano senza colore. Si è giunti a scolorare completamente, mediante il carbone, le resine di scamonea e di scialappa.

Il loro sapore è quasi sempre forte, acre o amaro, caldo ed ardente. Il loro odore è generalmente molto sviluppato, talvolta dolce e soave *(balsami di bengioino, di Tolù, della Mecca, elemi, mastice*, ecc.), ma molto sovente anche disgustoso *(trementina, copaive, sagapenum, galbanio, assafetida*, ecc.). L'*assafetida* esale un odore agliaceo così puzzolente, che gli antichi l'avevano chiamata *sterco del diavolo;* e nondimeno gli Orientali l'adoperano pel condimento delle loro vivande. L'odore così simpatico del limone era pure in esecrazione presso la maggior parte dei popoli antichi! Mai detto popolare fu più assennato di quello che prescrive che non bisogna disputare sui gusti e sui colori.

Nomi	Vegetali	Paese
	Resine.	
Mastice	Pistacia lentiscus	Isola di Chio.
Sandracca	Thuya articulata	Barbaria.
Copale	Hymenœa verrucosa	Indie.
Resina elemi	Amyris elemifera	America meridionale.
Lacca	Crotton lacciferum	Indie.
Colofonia	Pinus, abies, larix	Europa.
Succino	Lignites	Europa.
Gajaco	Gayacum officinale	Antille.
Scialappa	Radice di convolvulus jalapa	Nuova Spagna.
	Balsami.	
Balsamo del Perù	Myroxylon perniferum	San Salvador.
Balsamo di Tolù	Scorza del toluifera balsamum	America meridionale.
Balsamo di Stirace	Liquidembar styraciflua	Messico, Virginia.
Balsamo di Bengicino	Styrax bengioino	Sumatra, Giava.
Balsamo della Mecca	Amyris opobalsamum	Giudea, Egitto.
	Gomme-Resine.	
Assa fetida	Radice di ferula assa fetida	Persia.
Euforbio	Euforba officinalis	Africa.
Galbanio	Bubon galbanum	Etiopia.
Incenso	Amyris	Indie, Africa.
Mirra	Balsamodendron mirra	Arabia, Abissinia.
Gomma gotta	Stalagmitis cambogioides	Penisola di Camboge.
Gomma ammoniaca	Heracleum gommiferum	Egitto.
Sagapenum	Ferula persica	Egitto.
Scamonea	Convolvulus scamonea	Aleppo, Smirne.

Nell'America del Nord, i cacciatori riconobbero da lungo tempo che l'odore dell'assafetida produce sulle volpi una specie di paralisi che toglie a quegli animali l'uso di tutte le loro facoltà. Quando i cacciatori fanno una battuta,

sono armati di torce di resina ordinaria alla quale s'è aggiunta dell'assafetida. Il fumo esalato da quelle torce, fortemente impregnato dell'odore di questa sostanza, basta per togliere alle volpi perfino la volontà di fuggire.

I succhi resinosi, essendo, come gli olii volatili, molto ricchi d'idrogeno e

Fig. 197. — L'incenso serviva a profumare i tempii, costume che la chiesa cattolica ha adottato.

di carbonio, sono per ciò appunto molto combustibili. S'infiammano quando ad essi si avvicina una candela, ed abbruciano con una fiamma forte e gialla, spandendo molto fumo. È col condurre questo fumo in camere od in sacchi che si ottiene il *nero di fumo*.

Le resine, colla distillazione secca, danno dei prodotti molto complessi.

Appajono prima dei gas carburati che abbruciano con una fiamma brillante, e di cui s'è fatto uso, in talune località, come gas illuminante. Fra +180° e 150°, si volatilizzano degli olii, detti *viva essenza*, i quali sono formati principalmente di due carburi d'idrogeno, chiamati *retinafte* ($C^{14}H^{8}$) e *retinile* ($C^{18}H^{12}$). Al di sopra di +280°, passa alla distillazione un olio, detto *fisso* o *pesante*, che è un altro carburo d'idrogeno, detto *retinola* ($C^{32}H^{16}$). A +350°, si produce nei recipienti una materia di colore bruno nerastro od azzurrognolo, cui nelle officine si dà il nome di *materia grassa*, e nei laboratori di *retisterina* o *metanaftalina* ($C^{20}H^{8}$). Finalmente resta nella storta o nella cucurbita un carbone brillante. Nelle officine, si ritrae, in media, dalla *colofonia*, 3,75 per 100 di *viva essenza*, 34 per 100 d'olio pesante e 60 per 100 di materia grassa e catrame.

La *viva essenza* surroga l'essenza di trementina in talune sue applicazioni. L'*olio pesante*, scolorato e chiarificato dal contatto di una lisciva di soda a 41°, serve per la pittura delle fabbriche, per certi inchiostri da stampa, e per fabbricare le miscele o *grassi neri*, che surrogano con economia i corpi grassi comuni, per lubrificare le ruote dei carri, gli ingranaggi dei telai e delle macchine, ecc.

Krafft ottiene un olio volatile incoloro, adattissimo alla illuminazione, non congelabile, senza azione sui metalli, sottoponendo la *viva essenza* e l'*olio pesante* ad una rettificazione sul 15 per 100 di calce spenta. Il prodotto distillato viene messo in contatto, per due ore, a due riprese distinte, coll'acido solforico; lo si decanta, lo si lava coll'acqua calda, e lo si distilla una seconda volta, ma sul nero animale. Questo nuovo olio rappresenta il 40 per 100 della resina impiegata. Esso è dunque ben superiore agli olii di schisto e di carbon fossile.

Facendo arrivare un getto di vapore surriscaldato alla superficie della resina fusa, Hunt e Pochin ne effettuano la distillazione integrale, senza che si formi nessuno dei prodotti di cui si è precedentemente trattato. La *resina* così distillata è quasi incolora, quasi inodora, ma per la fabbricazione dei saponi e delle vernici essa è ben superiore alla resina comune.

Ad eccezione delle resine indicate coi nomi di *copale duro* e di *copale semiduro*, tutte le altre si sciolgono nell'alcool freddo, ed a maggior ragione in quel liquido bollente, ed in quantità tanto maggiori quanto esso è più rettificato. Codeste soluzioni sono da lungo tempo conosciute sotto il nome improprio di *tinture*. L'acqua ne precipita immediatamente i principii resinosi ed imparte loro l'aspetto del latte, perchè quei principii si separano in fiocchi bianchi ed opachi, che rimangono per lungo tempo in sospensione. La *tintura alcoolica di bengioino* o di *balsamo del Tolù* mista coll'acqua forma il *latte verginale* dei profumieri, al quale essi attribuiscono la virtù di pulire e di ammorbidire la pelle.

Dopo l'alcool i migliori dissolventi delle *resine* sono: lo spirito di legno, la benzina ed altri idrocarburi, l'alcool caprilico, l'etere, il cloroformio, il solfuro di carbonio, gli olii grassi e volatili, gli olii di petrolio, gli acidi acetico e cloridrico.

Le soluzioni alcooliche od eteree di buon numero di resine, arrossano la carta di tornasole.

Nel 1862, venne accertato un fatto singolare che trova il suo posto in quella classe di fenomeni molecolari che si compiono sotto l'influenza del calore e della pressione. Le resine *copali* e le loro congeneri, come anche il *succino*, le quali non sono naturalmente solubili nei diversi dissolventi sopra citati, divengono solubili, a freddo o a caldo, quando sieno state dapprima esposte in vasi chiusi, ad una temperatura variabile fra + 350° e 400°, fino a che abbiano perduto circa il 25 per 100 del loro peso in materia volatile. Dopo un così fatto trattamento, quelle resine non hanno punto cambiato di natura, ma hanno assunto una nuova e diversa disposizione molecolare che loro imparte proprietà nuove, e le trasforma, per così dire, in corpi nuovi. Esse sono allora molto adatte per servire alla fabbricazione di vernici all'essenza o di vernici grasse.

L'acido solforico e sopratutto l'acido azotico attaccano i succhi resinosi con energia e li convertono in una sostanza particolare che si chiama *tannino artificiale*, per ragione di certi rapporti di proprietà che offre col tannino dei vegetali.

Astrazion fatta di alcune resine che ricusano di combinarsi cogli alcali, tutte le altre si sciolgono facilmente, sopratutto coll'ajuto del calore, nelle liscive caustiche od anche carbonate, e danno origine a veri sali, nei quali l'alcali, certe fiate, è completamente neutralizzato. I *resinati* di potassa e di soda spumano coll'acqua e possono essere adoperati come i saponi comuni. Da ciò è derivato l'uso, prima in America, poscia in Inghilterra ed in Francia, di introdurre in taluni saponi comuni, ed in ispecial modo nei saponi di sego, una certa proporzione di resina, 18, 20 e fino 30 per 100 oltre il peso del corpo grasso, onde ottenere prodotti meno cari.

I saponi di resina non sono precipitati dal sal marino, come i saponi formati unicamente di corpi grassi; perciò vengono usati sui bastimenti a preferenza di questi ultimi. Ecco come generalmente si fabbricano.

Si introduce in una caldaja autoclava:

Sego	chilog.	350
Resina secca	»	150
Olio di palma	»	150
Lisciva caustica (contenente 115 gr. di soda per chilog.)	»	600

Si riscalda sia direttamente, a fuoco nudo, sia indirettamente col mezzo di un doppio involucro che riceve il vapore fornitogli da un generatore; si porta rapidamente la temperatura a + 150°, e si mantiene costante per un'ora. La saponificazione è allora completa; si fa colare il sapone nelle forme.

Il sapone di resina ben preparato offre la composizione seguente:

Soda	9
Acidi grassi	48
Resina	13
Acqua	30
	100

In questi ultimi anni, in Francia, si è tanto abusato della resina e si son fabbricati così male i saponi detti *economici*, che questi prodotti son caduti nel massimo discredito.

Avendo riguardo al modo come si comportano le resine cogli alcali e col tornasole, si trova di poterle ripartire in due classi.

Le resine sono molto impiegate in medicina. Parecchie servono di materie coloranti ai pittori ed ai tintori, come sarebbero la *gomma gotta*, il *sangue di drago*, e la resina impropriamente chiamata *gomma lacca*.

La *sandracca*, ridotta in polvere fina, è usata generalmente per dar corpo alla carta che fu assottigliata o stracciata dal raschiatojo e per impedirle di assorbire l'inchiostro. Gli Arabi, in tempi assai remoti, l'applicarono alla fabbricazione delle vernici, per le quali si fanno intervenire anche le resine *animè*, *elemi*, la *trementina*, ecc.

Le resine aromatiche, e specialmente i *balsami di bengioino*, di *stirace*, del *Tolù*, del *Perù*, ecc., servono a comporre diversi aromi e pastiglie odoranti, per profumare l'aria; entrano pure in varie preparazioni farmaceutiche: l'acqua *emostatica di Pagliari* non è altro che un forte decotto di bengioino cui fu aggiunto dell'allume.

Il *balsamo della Mecca*, che si raccoglie nell'Arabia Felice e nell'Egitto, per mezzo di incisioni che si praticano nel tronco di un arboscello detto *Amyris opobalsamum*, è sì stimato fra i Turchi, come profumo, che il gran sultano lo invia come regalo ai sovrani.

Presso gli Orientali, le donne fanno un uso continuo della resina detta *mastice*, che masticano per rinforzare le gengive e per comunicare all'alito un odore gradevole. Da noi la si usa qualche volta per riempire le cavità dei denti cariati; a tal uopo, dopo aver pulito ed asciugato l'interno del dente, vi si introduce una pallottolina di cotone impregnato con una soluzione satura di mastice nell'etere; questo evapora, e la pallottolina aderisce al dente senza appiccicarsi alla guancia.

L'*olibano* od *incenso*, gomma-resina importata in ogni tempo dall'Arabia, serviva, sin dalla più remota antichità, a profumare i tempii, e la Chiesa cattolica ha adottato quell'uso (fig. 197 a pag. 529). Fu la necessità di mascherare l'odore nauseabondo che esalavano i corpi degli animali sagrificati nei tempii, che diede origine all'uso di bruciare l'incenso, poichè allora non si conosceva altro mezzo di purificare l'aria e di disinfettarla. In Italia ed in Sardegna, si fanno soffumigi nelle stanze degli ammalati colla *resina di olivo*, che si getta sopra una lastra di ferro riscaldata; i vapori che ne esalano hanno odore di bengioino e di garofano.

È colla pece secca che si preparano le torcie dette a vento, sì comode per le strade ferrate, come anche le *palle pirogene* o *pirofile*, generalmente impiegate a Parigi nelle famiglie, per accendere rapidamente il fuoco. Quelle palle altro non sono che trucioli di falegname intinti in un miscuglio di pece secca e grassa. Si vendono a L. 1,50 il cento. Si usano pure a bordo delle navi. Gli usi industriali più estesi delle resine sono: la preparazione delle ceralacche e quella delle vernici.

Ceralacca, Vernici. — Le materie resinose in ispecial modo impiegate per fabbricare la ceralacca sono la resina-lacca e la trementina; nelle cere più comuni si sostituisce ad una parte della prima la colofonia. Si fondono le materie a dolce calore; vi si incorpora la sostanza colorante, che ordinariamente è una polvere minerale; poi si cola la massa entro forme di latta

spalmate internamente d'olio; dopo il raffreddamento, si dà il lucido ai bastoni passandoli rapidamente attraverso la fiamma di un fornello o di una lampada ad alcool. Come coloranti si impiegano le polveri seguenti:

Pel rosso	cinabro o vermiglione:
» nero	nero fumo;
» giallo	giallo reale, od ossicloruro di piombo;
» bruno	ocra rossa;
» azzurro.	azzurro minerale, oltremare;
» verde	verderame.

La ceralacca soprafina viene aromatizzata col bengioino, col tolù, col balsamo del Perù. Ecco la ricetta di una buona ceralacca di color rosso:

Resina-lacca in squamme	18 parti
Trementina di Venezia	12 »
Balsamo del Perù	1 »
Cinabro	36 »

Gli inventori della ceralacca furono gli Indiani che raccolgono nei loro paesi la lacca-resina. I primi saggi di questa cera che pervennero in Europa furono portati a Venezia, di là in Portogallo e alla fine in Ispagna. Gli Spagnuoli ne fecero un gran commercio; e ciò spiega il perchè questa composizione porti ancora il nome di *cera di Spagna*. L'uso di questa materia adesiva non divenne comune che sotto il regno di Luigi XIII. La migliore ceralacca attualmente si prepara in Francia.

La *cera da suggellare,* ben diversa dalla precedente perchè si applica a freddo sulla carta, sui tessuti, sui legni, che si vogliono munire di un suggello, vien preparata con 4 parti di cera bianca ed 1 parte di trementina di Venezia che si fondono assieme e che si colorano con cinabro. Prima di applicare questa materia plastica la si rammollisce palpandola colle dita.

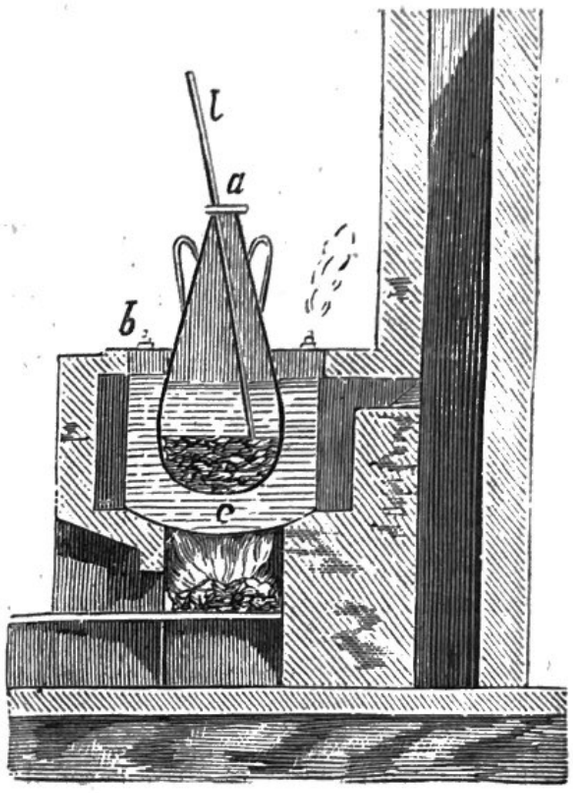


Fig. 198.
FABBRICAZIONE DI VERNICI ALL'ALCOOL.

Vernici. — In quanto alle *vernici*, sono liquidi che stesi in sottili strati sui corpi solidi, impartono alla superficie di quelli un aspetto brillante e piacevole, in pari tempo li preservano dall'azione dell'umidità e dall'aria che potrebbe alterarli.

Le vernici sono soluzioni di resine, di gomme-resine o di balsami nell'alcool, nell'essenza di trementina o nell'olio di lino cotto. Si possono dividere in tre grandi classi, secondo la natura del dissolvente, cioè: *Vernici ad alcool, vernici all'essenza, vernici grasse.*

Vernici ad alcool. — Queste vernici, che sono impiegate solo nell'interno delle abitazioni, sono in generale brillanti, elastiche e molto essiccative; ma hanno poco corpo

e poca consistenza. Sono opportune per gli oggetti di toletta: cartonaggi, astucci, scatole e pei mobili trasportabili. Diventano gialle in breve, sopratutto quelle che contengono molta trementina, e non tutte hanno il medesimo grado di solidità.

L'alcool che serve di veicolo, deve avere da 95° a 96° gradi alcoolometrici a + 12° centigradi. Le materie resinose impiegate per questo oggetto sono sopratutto: la sandracca, il mastice, il copale tenero, la colofonia, la lacca in squame od in grani, la trementina, il bengioino, l'elemi, l'animè. Come materie coloranti, si ricorre alla gomma gotta, al sangue di drago, allo zafferano, alla terra oriana, alla cocciniglia.

Il modo di operare è semplicissimo. Le resine secche, ridotte in polvere, vengono commiste a vetro bianco pestato, ed introdotte coll'alcool in un matraccio a collo corto *a* (fig. 198), munito di un sostegno circolare *b*, detto pennacchio, mediante il quale il matraccio riposa sul margine di una caldaja di ferro montata sopra un fornello; la caldaja serve da bagnomaria. Si porta l'acqua all'ebollizione, che si mantiene per un'ora o due, avendo cura di imprimere alla materia un movimento di rotazione continuo, col mezzo di un bastone di legno bianco *d*, arrotondato all'estremità. Per mezzo di quell'agitazione e dell'interposizione del vetro pesto, si impedisce alla resina di agglomerarsi in una sola massa, il che favorisce una soluzione più pronta. Quando questa è operata, si aggiunge la trementina, dato che questa faccia parte della composizione della vernice; si lascia ancora il matraccio nell'acqua per una mezz'ora, ed alla fine lo si ritira, continuando ad agitare affinchè acquisti la massima possibile limpidezza, e la si chiude in bottiglie di gres, ben tappate e conservate in cantina: senza queste ultime precauzioni vi ha dispersione di alcool, condensazione e colorazione della vernice.

Ecco alcune ricette di vernici ad alcool:

VERNICE PER INTAGLI.

Sandracca lavata due volte. . . .	chilogr.	5
Trementina svizzera	»	4,5
Alcool a 95°	litri	18

VERNICE PER CARTELLI.

Sandracca	60
Mastice in lagrime.	180
Trementina di Venezia	90
Alcool a 95°	1000

VERNICI PER ISTRUMENTI DA CORDA.

Sandracca	150
Lacca in grani	70
Mastice in lagrime.	70
Elemi.	35
Trementina	70
Alcool a 95°	1000

VERNICE PER TINTA D'ORO SULL'OTTONE.

Lacca in pezzi	150
Gomma gotta	150
Sangue di drago	150
Terra oriana.	150
Zafferano	32
Alcool a 95°	1000

Vernici all'essenza. — Queste vernici sono migliori delle precedenti, resistono di più all'aria, sono meno facili a screpolarsi, a scoppiare sotto gli urti; si lucidano meglio, e sopportano meglio le dilatazioni e le contrazioni alternative che le variazioni di temperatura fanno soffrire a tutti i corpi. Sono dunque più adatte, per certi usi, delle vernici ad alcool, e se il loro odore non le facesse spesse volte respingere sarebbero da usarsi in tutti i casi in cui si tratta di applicare una vernice più durevole. Esse convengono sopratutto per la pittura sulla tela, servono pure per macinare e stemperare i colori; si usano anche per l'interno delle abitazioni.

I dissolventi sono: l'essenza di trementina, più di rado le essenze di lavanda e di spigo, gli olii leggieri di petrolio. Le materie resinose sono sopratutto: la trementina, la ragia liquida, le diverse specie di copale, la sandracca, il mastice, la lacca. I coloranti sono: la gomma gotta, il sangue di drago, la terra oriana, la curcuma. Qualche volta s'impiega anche la canfora.

La fabbricazione di queste vernici si effettua facilmente come quella delle vernici

ad alcool e nei medesimi apparecchi. Si migliorano coll'andar del tempo, mentre le altre perdono a poco a poco le loro qualità. Si conservano in cantina, entro bottiglie ben tappate.

Ecco alcune ricette di tal sorta di vernici:

VERNICE PER QUADRI AD OLIO.

Copale tenero	500
Canfora	40
Essenza di trementina distillata	1000

VERNICE PER METALLI E LEGNI.

Lacca in grani	124
Sandracca o mastice	124
Sangue di drago	16
Trementina	62
Gomma gotta	2
Curcuma	2
Essenza di trementina	1000

VERNICE DETTA D'OLANDA PER STEMPERARE I COLORI.

Ragia in lagrime, fresca	chilogr.	100
Essenza di trementina	»	150 a 225

VERNICI PEI PAVIMENTI DELLE ABITAZIONI.

I.		II.	
Lacca in grani	160	Ragia liquida	112
Cera gialla	1	Colofonia	112
Alcool a 90°	640	Essenza di trementina	144

Queste due composizioni si fanno a parte; poi si mescolano intimamente e si passa il tutto per lo staccio. Si colora questa vernice in rosso col rosso di Prussia, in giallo coll'ocra gialla, in color noce colla terra d'ombra. Queste materie devono essere macinate fine e sopratutto bene private d'acqua, senza di che la vernice andrebbe soggetta a decomporsi. È la vernice che in commercio suol chiamarsi *essiccativo brillante, cromodurofano,* e per mezzo della quale gli strofinatori rendono brillanti i pavimenti di legno delle nostre abitazioni (fig. 200 a pag. 537).

Vernici grasse. — Possono essere considerate come vernici all'essenza, alle quali si aggiunge un olio grasso preparato per renderle più morbide, più resistenti e più solide. In fatti esse possiedono queste qualità al massimo grado, ma asciugansi più lentamente e sono meno essiccative. Vengono destinate agli oggetti che sono sottoposti a sfregamenti, o ad incontrare corpi duri, per esempio, alla dipintura delle carrozze. Si applicano sopratutto agli oggetti esteriori, porte, invetriate, gelosie, esposte alle intemperie dell'aria.

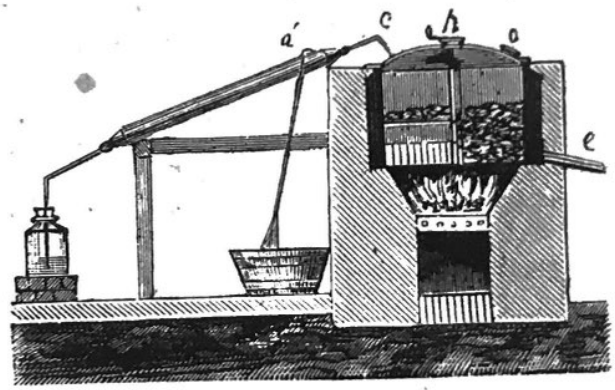


Fig. 199. — FUSIONE E MODIFICAZIONE DEL COPALE.

Le materie impiegate sono in picciol numero, olio di lino cotto, olio di papavero, di noce, di canape, essenza di trementina, le diverse varietà di copale, succino, asfalto, cauciù.

La resina *copale* è la sostanza più importante nell'arte del fabbricatore di vernici grasse; le varietà distinte in commercio coi nomi di *copale duro* e di *copale semiduro,* le quali danno le migliori vernici, presentano una grande resistenza all'azione dei dissolventi, e non si riesce a renderle mescolabili cogli olii e colle essenze che dopo averle assoggettate ad una specie di torrefazione.

Il processo ordinario di fabbricazione è il seguente: si incomincia col fondere il copale a fuoco nudo in un matraccio di rame; vi si aggiunge la metà del suo peso di olio di lino, e quando il miscuglio è ben fatto, vi si versa dentro, con precauzione, l'essenza di trementina in quantità variabile, secondo la consistenza che si vuol dare alla vernice. Questa operazione richiede grandi precauzioni per evitare la colorazione del composto, colorazione che si produce invariabilmente, appena che la temperatura oltrepassa i 360°, cagiona perdite notevolissime, elevantisi talvolta sino al 50 per 100, e spande vapori densi ed irritanti che intossicano l'aria, ed hanno fatto classificare queste fabbriche tra le più insalubri e dato origine a frequenti incendii.

Tutti questi gravi inconvenienti si evitano usando il metodo Violette, il quale consiste: 1.° nel fondere preventivamente il copale in vasi chiusi a 360°, e facendogli perdere soltanto per effetto del calore dal 20 al 25 per cento del suo peso; 2.° nello sciogliere a 100°, in un miscuglio opportuno di olio e di essenza, questo stesso copale fuso.

Ecco uno degli apparecchi proposti da quel chimico per questa operazione (fig. 190): *a* è un recipiente cilindrico di rame argentato internamente, di un metro di diametro, e di 0m,70 di altezza, nel quale si introducono 100 chilogrammi di copale. Esso è incastrato fra le pareti di un fornello in muratura. È attraversato nel suo centro da un agitatore *h* per rinnovare la superficie del copale, che si introduce per l'orifizio *o*. Il tubo *c* è destinato a condurre i vapori oleosi in un refrigerante *d*. Ci vogliono circa due ore per operare la trasformazione della materia in *copale solubile*. Il tubo *e*, chiuso con un'asta di legno, serve a vuotare il copale sufficientemente distillato e ben fluido: lo si cola in lastre.

Col copale preparato in siffatta guisa, la fabbricazione delle vernici grasse diventa facile al pari di quella delle altre. In un recipiente cilindrico stagnato, riscaldato da un serpentino a vapore, si introduce:

Copale preparato	Chilogr. 100
Essenza di trementina	» 300
Olio di lino cotto	» 100

La soluzione si fa rapidamente, e si ottengono circa 5 ettolitri di vernice bellissima, senza alcuna perdita e senza mano d'opera.

Ecco due altre vernici grasse senza copale:

VERNICE BELLA PER PITTORI.	
Sandracca	120
Mastice	30
Trementina	6
Olio di lino cotto	750
Essenza di trementina	90

VERNICE GIALLA.	
Resina bianca o galipot	60
Sandracca	60
Aloe	30
Olio di lino cotto	500
Essenza di trementina	Q. S. (*Quantum sufficit.*)

Vernici od intonachi idrofughi. — Si indicano col nome di *vernici*, di *mastici*, di *intonachi idrofughi*, certi miscugli di cera, di resina, di corpi grassi, d'olio di lino cotto, che si usufruiscono ogniqualvolta si vuol rendere impermeabile l'interno di magazzini, di cantine, di abitazioni, preservare i muri dall'umidità. Queste composizioni impediscono eziandio il deterioramento delle pitture sulla pietra o sullo stucco, ed arrestano la formazione del salnitro, che, lo si sa troppo bene, distrugge le muraglie, anche le più grosse, ed in apparenza le più solide. Tal sorta di composizioni furono inaugurate da Thenard e Darcet nel 1813. Si fanno penetrare nelle malte per mezzo di un calore intensissimo. Una bella applicazione fu fatta alla cupola del Panteon di Parigi, e dopo che quella cupola fu penetrata di *mastice idrofugo*, le belle pitture di Gros non provarono la menoma alterazione. (Girardin.)

Cauciù, Guttaperca. — Il *cauciù* e la *guttaperca* sono due sostanze che solo da una cinquantina d'anni a questa parte hanno acquistato una grande importanza.

Il *cauciù*, conosciuto da lungo tempo sotto il nome di *gomma elastica*, è un principio immediato, contenuto nel succo lattiginoso di alcuni alberi dell'America meridionale e delle Indie orientali. Sono sopratutto gli alberi della famiglia delle euforbiacee, delle asclepiadi, come per esempio la *sipho-*

nia cahuchu, *hevea Guyanensis*, *jatropa elastica*, le piante che danno il cauciù più stimato, di cui la massima parte viene dalla Gujana e dal Brasile (provincia di Para); nell'India, a Giava, a Singapore, a Penang, si estrae il cauciù dal *ficus elastica*, e da alcuni altri fichi grandissimi che formano im-

Fig. 200. — Il cromodurofano, per mezzo della quale gli strofinatori rendono brillanti i pavimenti di legno delle nostre abitazioni.

mense foreste. La Condamine fu il primo che, nel 1736, inviò all'Accademia delle scienze un saggio di *cauciù*. Questo prodotto, allora mal studiato, non ebbe che pochissime applicazioni.

La raccolta del *cauciù* (fig. 202 a pag. 545) si effettua in un modo semplice e

facile. Quando l'albero ha acquistato un certo vigore, si incomincia a fare nel basso della corteccia un taglio profondo che penetra sino al legno; si pratica poi una grondaja longitudinale, che va dalla parte superiore dell'albero sino al taglio; poi, di tratto in tratto, si fanno delle incisioni laterali, inclinate in guisa che il succo lattiginoso viene, da tutte le parti dell'albero, a raccogliersi nel taglio inferiore, che si munisce di una zucca o di una foglia di banano arrotolata, per condurre il liquido in un vaso situato ai piedi della pianta. Questa operazione si può rinnovare ogni quindici giorni senza inconvenienti pel vegetabile; si sceglie d'ordinario la stagione invernale, e ciò per non arrestare la vegetazione durante l'estate.

Il succo raccolto di fresco ha quasi l'aspetto e la consistenza della crema. Le prime porzioni che gemono dall'albero danno circa il 20 per 100 di cauciù solido, le altre possono dare sino al 37 per 100. Faraday trovò nel succo fresco di *siphonia cahuchu*, su 100 parti:

Cauciù puro	31,00	100,00
Albumina	1,90	
Sostanze azotate	10,73	
Acqua di vegetazione, un po' acida	56,37	

Per separare il cauciù dal succo lattiginoso che lo contiene, si fa bollire, agitando continuamente, ed il cauciù si isola quasi subito dal liquido sotto forma di grumi che si riuniscono in una massa spugnosa; la separazione è agevolata da una certa quantità di rhum; si passa questa massa fra le pieghe di un tessuto grossolano per separarne le sostanze eterogenee; ed è così che si ottengono i cauciù d'Assam e di Giava, che sono bianchi ed inodori. Più generalmente, quando il succo è ancora bene fluido, vi si immergono a più riprese delle forme di argilla plastica foggiate a pera, e si ritira così, strato per strato, una massa di cauciù, che si fa indurire esponendola al fuoco di rami resinosi, d'onde gli viene quel colore bruno o nero che gli si vede ordinariamente. Lasciando immerse per qualche tempo nell'acqua le pere di cauciù così fabbricate, l'argilla si bagna ed esce facilmente dalla specie di gola predisposta nella parte superiore.

Il cauciù puro non ha nè odore nè sapore, la sua densità varia fra 0,919 e 0,942; è molle, flessibile, inalterabile nell'aria. Può bruciare spandendo un fumo denso ed un odore sgradevole. Entra in fusione a + 255°; dopo il suo raffreddamento, rimane untuoso e vischioso. Assoggettato alla distillazione, dà diversi carburi di idrogeno, fra gli altri la *caucina*, olio empireumatico, notevole per la facilità colla quale può sciogliere il cauciù normale. È solubile nell'etere, nel solfuro di carbonio, nell'essenza di trementina, negli olii empireumatici, quali la benzina. Questa proprietà lo rende adatto per la fabbricazione dei tessuti impermeabili, dei quali ci occuperemo fra poco. Messo in presenza del *solfo*, ad una temperatura sufficientemente alta, il cauciù aquista nuove proprietà; è il *cauciù vulcanizzato* che, da alcuni anni in qua, rese tanti servigi in applicazioni altrettanto utili che ingegnose.

Il cauciù, arrivato nelle fabbriche allo stato di *massi* o di *pere*, subisce una prima preparazione che ha per oggetto di rammollirlo. A tal uopo, i pezzi di cauciù sono collocati in un bacino pieno d'acqua, che un getto di vapore

scalda e mantiene alla temperatura di 55° centigradi. Quando l'immersione fu prolungata a sufficienza, il cauciù rammollito viene scomposto mediante un coltello meccanico, formato di un disco di acciajo non dentato, al quale si comunica un rapido movimento di rotazione. Si ha cura di far cadere costantemente sul tagliente un filettino d'acqua fredda per impedire il riscaldamento e l'aderenza del cauciù. Dopo il taglio, si fa passare il cauciù fra due cilindri bruniti, i pezzi sono poscia stirati e impastati, indi ridotti in fogli. Si tuffano allora per qualche tempo in una lisciva alcalina per levare le materie grasse che nuocerebbero alla omogeneità della materia. Levato che sia da questa lisciva, il cauciù è assoggettato ad una triturazione più completa, che ne rende più agevole l'agglomerazione. Lo si fa passare in una macchina, detta *lupo* o *diavolo*, destinata per così dire, a divorarlo, come lo indica il suo nome. È un cilindro di ghisa, irto di sporgenze in forma di denti, che gira in un inviluppo parimente cilindrico; il cauciù squarciato dai denti, assume esso pure un movimento di rotazione nella macchina, si trova stritolato, impastato perfettamente, e finisce coll'acquistare una grande aderenza. Allora lo si ritira e lo si caccia sotto un torchio che, per mezzo di uno stampo a tal uopo predisposto, gli dà la forma di un grosso cilindro.

Per fabbricare, con quel cilindro, ottenuto nella guisa sopra indicata, dei fogli o delle strisce di cauciù, lo si fa passare fra due laminatoi; a misura che le strisce si formano, vengono avvolte sopra un rocchetto, spolverandole di talco per impedire che aderiscano fra loro. I rocchetti carichi di quelle strisce son sottomessi alla vulcanizzazione, secondo uno dei metodi di cui parleremo fra poco. Per mezzo di una tagliatura meccanica si possono anche ottenere delle lamine molto sottili. A tal uopo, si pianta il cilindro di cauciù sopra una specie di tornio, disponendone l'asse orizzontalmente, e gli si imprime un rapido movimento di rotazione: un cultro, animato di un movimento di va e vieni, taglia la fascia di cauciù che si avvolge sopra un rocchetto. Le strisce così ottenute possono essere suddivise in un numero qualunque di altre strisce, della larghezza voluta; si tagliano facilmente per mezzo di un coltello meccanico e si può ridurle di una larghezza eguale al loro spessore: gli è così che si arriva a formare quei fili di cauciù coi quali si fabbricano i tessuti elastici.

La fabbricazione dei tessuti impermeabili è fondata sulla proprietà che ha il cauciù di sciogliersi in certi olii essenziali, negli eteri, nel solfuro di carbonio. Il dissolvente più generalmente impiegato è l'essenza di trementina, chimicamente pura. Il cauciù schiacciato viene posto in vasi ermeticamente chiusi, con tre volte il suo peso di essenza di trementina; dopo 48 ore circa, la pasta così ottenuta è assoggettata alla distillazione che toglie via l'eccesso di essenza. Per rendere la massa più omogenea, si obbliga il cauciù a passare in un vaso a tre fondi, formato di tre crivelli, i cui fori son sempre più fini. In questa guisa, si divide la pasta e si agevola la mescolanza intima. Si opera l'impasto in una guisa più completa ancora nelle *stritolatrici*, le quali sono formate da cinque cilindri, disposti orizzontalmente e giranti in una sorta di vasca nella quale si mette la pasta, con quattro parti di fiore di solfo, e di materie coloranti, se si vuol tingere il miscuglio.

Per intonacare la stoffa, la si cuce sopra una tela perpetua, girante con una velocità di 10 metri per minuto; la pasta preparata e condotta sopra una piastra al contatto della stoffa, vien trascinata dal movimento di rotazione; una spatola di legno, che si abbassa più o meno per mezzo di una vite di pressione, serve di raschiatojo, per regolare lo spessore dello strato di cauciù che deve stendersi sulla stoffa.

Per la fabbricazione dei tessuti impermeabili si procede in una guisa diversa. Il dissolvente impiegato è la *benzina*, e siccome essa è molto volatile, per evitarne la dispersione, si adopera un apparecchio condensatore. Il tessuto che si vuol rendere impermeabile è trascinato da due cilindri, si svolge da un rocchetto per andare ad avvolgersi sopra un altro che gira in senso contrario, dopo aver ricevuto l' intonacatura di cauciù. Il cauciù in pasta è attirato e steso sulla stoffa per effetto del movimento rapido di questa come nell'altro sistema; soltanto la lista di tessuto va a passare sopra una cassetta di vapore che la riscalda e la asciuga, affrettando la volatilizzazione della benzina. Sopra la cassetta del vapore si trova una specie di tetto ben chiuso, con due grondaje interne; una corrente d'acqua fredda cade esternamente su questo apparecchio per raffreddarne le pareti; la benzina che si condensa, scola nelle grondaje e va a raccogliersi in un recipiente; in tal guisa l'operazione si fa quasi senza perdita di benzina; e mercè i due rocchetti sui quali è avvolta la stoffa, si possono preparare delle liste di tessuto più lunghe che col metodo precedente.

La *vulcanizzazione* del cauciù gli imparte nuove proprietà, come già accennammo; senza perdere nulla della sua elasticità, diventa più resistente, meno adesivo; non si salda più su sè stesso colla medesima facilità: più tenace, resiste meglio agli sforzi di stiramento. Il cauciù non si combina col solfo in tutte le proporzioni, anzi il solfo non entra che per 2 a 3 per 100 nella combinazione; l'eccesso di solfo rimane interposto nella pasta macinata, e lo si toglie ordinariamente aggiungendo al miscuglio calce viva polverizzata.

Vi sono parecchi metodi di vulcanizzare il cauciù. Il primo consiste nell'immergere od inumidire col pennello il cauciù, con *cloruro di solfo*, al quale viene aggiunta una certa quantità di *solfuro di carbonio*. L'azione del solfuro è qui puramente meccanica; esso rammollisce e discioglie parzialmente il cauciù e, per questo fatto, agevola l'azione chimica che deve esercitare il cloruro di solfo. Questo cloruro facilmente decomponibile nei suoi due elementi, abbandona il solfo, che trovandosi allo stato nascente, si combina subito col cauciù. Il secondo metodo è più semplice del primo. Si immerge il cauciù in un bagno a 150° o 140° di temperatura, formato d'una soluzione di *polisolfuro di potassio*; questa sostanza si decompone dando origine ad una certa quantità di potassa, che resta in soluzione nell'acqua e lascia libero il solfo, la cui unione col cauciù si opera allora facilmente.

Nell'industria quei due metodi furono sostituiti con un altro d'applicazione più generale e più comoda. È praticato in quasi tutte le fabbriche di cauciù. Nella macchina chiamata *lupo* o *diavolo*, di cui abbiamo precedentemente parlato, si aggiungono a 100 parti di cauciù, che si vogliono stritolare, 50 parti di calce viva e 4 parti di solfo in fiore. La calce si impadronisce del-

l'eccesso di solfo che non può entrare nella combinazione. La pasta uscita dal lupo è poscia assoggettata alle operazioni meccaniche che abbiamo già descritto; la si riduce in fogli, in strisce, in fili, in tubi di dimensioni variabili. Questi oggetti così preparati son chiusi in cilindri di ghisa, ove un getto di vapore viene ad elevare la temperatura ad un grado sufficiente perchè la combinazione del solfo e del cauciù possa effettuarsi. Le strisce ed i fili vengono avvolti su rocchetti di lamiera, vuoti, disposti sopra specie di carretti che si introducono nei cilindri di ghisa.

Fabbricazione del cauciù indurito. — Questo prodotto non è che una modificazione del *cauciù vulcanizzato.* Lo si prepara nella medesima maniera; se non che, per 100 parti di cauciù, se ne mettono 50 di solfo polverizzato e passato per uno staccio d'una certa grossezza. Il solfo polverizzato agisce in questo caso diversamente dal fiore di solfo, e dopo l'operazione il cauciù acquista una grande durezza e non conserva quasi nulla dell'elasticità che la vulcanizzazione ordinaria gli lascia sempre. La pasta preparata è ridotta allo stato di lastre, di spessore variabile; queste piastre, ingrassate colla sugna, sono situate sopra piatti di ferro bianco e disposte sopra carretti che si introducono in un cilindro del tutto analogo a quello che fu descritto per la vulcanizzazione.

Il *cauciù indurito* può essere segato e levigato come il legno; quando si vuol farne oggetti di forma curva, basta immergerlo per alcuni istanti nell'acqua calda; esso si rammollisce, e quando si vuole in seguito restituirgli la primitiva durezza, gli si fa subire una specie di tempera immergendolo nell'acqua fredda.

Col *cauciù indurito* si fabbricano pettini, lastre per casse di carrozza, rulli per la stampa, stoffe, bottoni, balene per busti e per ombrelli, ecc. In quanto alle applicazioni del cauciù *vulcanizzato,* sino ad ora sono molto più numerose che quelle del cauciù indurito. Oltre alle liste, i tubi, gli apparecchi chirurgici, le bretelle, si possono citare i cuscini elastici, i tamponi dei vagoni e delle locomotive, sponde di bigliardo, piani di emboli per macchine a vapore, rulli contropressori per la stampa dei tessuti, battelli e cinture di salvataggio, ecc., ecc.

Guttaperca. — La *guttaperca* non fu conosciuta in Europa che dopo il 1842, e fu il dottore Montgomery che pel primo ne mandò un saggio alla giuria medica di Parigi; due anni più tardi, quella scoperta gli fruttò una medaglia di bronzo a Londra. Questa sostanza si raccoglie principalmente nell'isola di Singapore ed in taluna delle isole vicine.

Analoga al cauciù per la sua composizione elementare, essa proviene come quello dal sugo di certi vegetali, ed in particolare dal succo discendente dell'*isonandra percа*, pianta della famiglia delle *sapotee.* Per raccoglierla si abbatte l'albero e lo si decortica; il succo che cola allora in abbondanza è ricevuto in zucche e trattato assolutamente come quello da cui si estrae il cauciù.

La *guttaperca* presenta una grande tenacità e può dare strisce o liste molto resistenti; la sua densità varia da 0,975 a 0,980; molto meno elastica che il cauciù, al pari di quello conduce male il calore e l'elettricità, e come tutti i prodotti resinosi in generale. Essa non è attaccata dagli alcali nè da-

gli acidi deboli. La grande siccità, l'influenza della luce e del calore sono le principali cause che l'alterano; essa diventa allora di un bianco giallastro e molto friabile. Essa è composta, come il cauciù, di parecchi elementi che si possono coordinare come segue:

Gutta pura	$C^{40}H^{32}$	82 a 75	per 100	fusibile a	130	gradi	centigradi
Albana	$C^{40}H^{32}O^{4}$	19 a 14	»	»	175	»	»
Fluavilla	$C^{40}H^{32}O^{2}$	6 a 4	»	»	110	»	»

L'*albana* isolata presenta un aspetto cristallino; dei fiocchi serici molto sciolti; essa è quasi insolubile nell'alcool freddo, il che fornisce un mezzo per separarla dai due altri elementi. La *fluavilla*, per converso, è fluida e solubile nell'alcool. La *gutta* pura è insolubile nell'alcool anidro riscaldato a

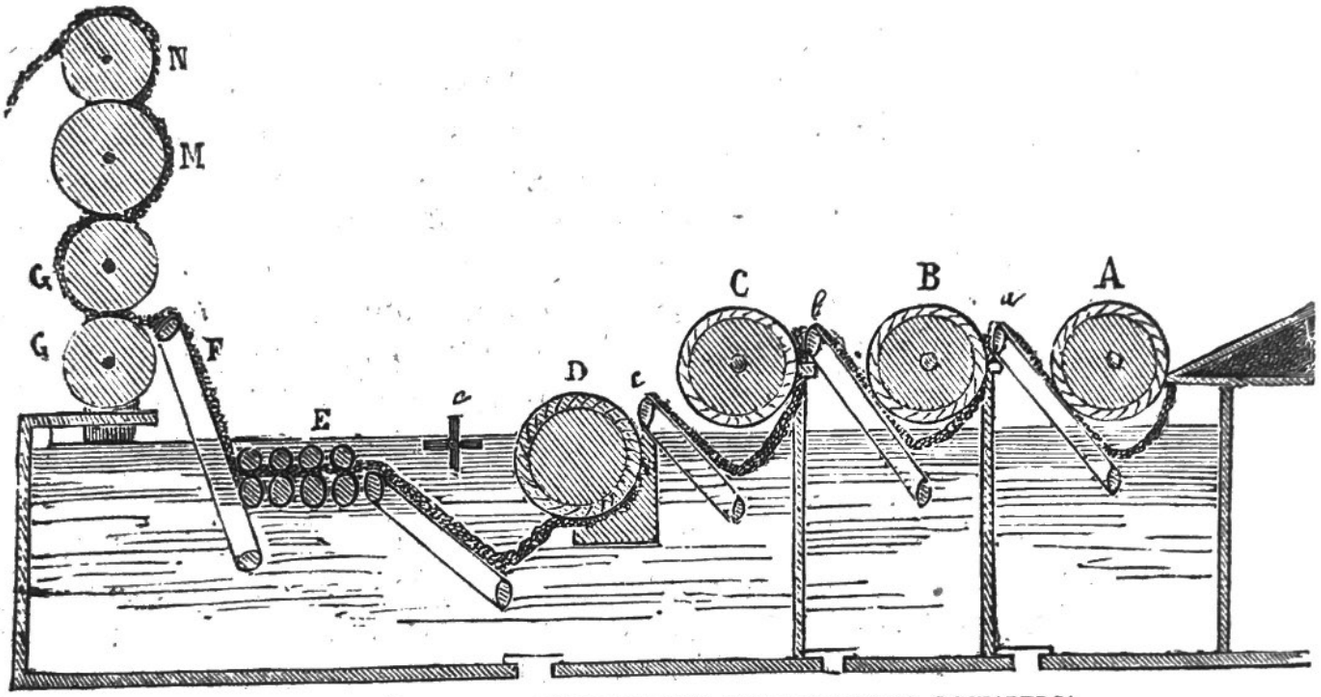


Fig. 201. — Sezione dell'apparecchio per tritare la guttaperca.

78°, mentre le altre due sostanze unite ad essa sono perfettamente solubili; da ciò l'unico mezzo di isolarla.

La *guttaperca* ci arriva in blocchi più o meno densi che bisogna dividere. A tale effetto si impiegano delle seghe o lamine circolari simili a quelle che furono descritte pel cauciù, poi si sottomettono i pezzi tagliati ad un disco portante tre pialle che, per effetto di un movimento rapido di rotazione, tagliano in piccoli trucioli la materia loro presentata. Si passano quindi quei trucioli sotto le grattugie che terminano di dividerli, per mezzo dell'apparecchio che ora descriveremo (fig. 201).

Le grattugie sono cilindri armati di denti acuti; una prima grattugia *A* prende i trucioli di *guttaperca*, li divide e li lascia cadere nella vasca piena d'acqua che le sta al di sotto; ivi una tela perpetua *a*, animata da un movimento di rotazione nel senso della freccia, li riceve e li conduce dinanzi alla seconda grattugia *B*; un rullo di legno, situato al di sotto, agevola il loro accesso; questa seconda grattugia agisce come la prima, ed i pezzi sqquarciati cadono sopra una seconda tela perpetua *b*, che li solleva sino alla terza grattugia *C*; ivi uguale disposizione, ugual lavoro per la tela perpetua e per

la grattugia *D*; finalmente la *gutta*, sminuzzata completamente, cade nella tela *d*, ed un mulinello *e* agevola il suo movimento ascensionale verso i rulli *E*, fra i quali passa per essere impastata completamente; la tela *F* la riceve e la trascina fra i rulli *GG*, che, facendo l'ufficio di cilindri laminatori, conducono la materia sminuzzata allo stato di lista, la quale va in seguito a serpeggiare intorno ai rulli *M* ed *N*, d'onde esce finalmente sotto forma di fascia per essere raccolta dalle mani di un operajo.

Alle grattugie si dà pure un'altra disposizione; le si compongono con seghe circolari di cui si alternano i denti; mediante questa macchina si riduce la *gutta* in una specie di polpa che si sottopone in seguito alla epurazione. La *guttaperca*, uscita dall'apparecchio divisore, entra in una serie di tre bacini pieni di acqua calda, ove si purifica dalle materie eterogene e si dispone a saldarsi e ad acquistare maggiore omogeneità; di là, passa fra due cilindri che la riducono in strisce sottili, quasi sempre trasparenti, ove si possono facilmente vedere i corpi stranieri che rimangono ancora da estrarre. Quelle strisce si espongono all'aria perchè si asciughino quasi completamente, e si dà termine alla loro essiccazione in una caldaja a doppio fondo, riscaldata dal vapore; l'acqua si evapora, la gutta allora diventa pastosa. Nelle caldaje c'è un impastatore, formato di due cilindri scannellati che mescolano perfettamente la pasta e la rimandano sempre alla superficie, in guisa che gli utensili, specie di spatole, che si adoperano per ritirarla non possano essere trascinati fra i due cilindri. La pasta preparata in siffatta guisa viene poscia messa nelle forme o lavorata a seconda dei diversi usi cui è destinata. Quando si vogliono ottenere cinghie per trasmissioni di movimento, la si riduce in liste per mezzo di cilindri, e lo stesso si fa per ricavarne fogli o lastre più o meno grosse. Se si vogliono ottenere tubi cilindrici o fili di una certa grossezza, si ricorre ad un torchio analogo a quello che si adopera per fabbricare i vermicelli ed i maccheroni. Per vasi, statuette si usa lo stampo. In conclusione, la pasta si presta a tutte le manipolazioni che si vuol farle subire; essa prende le forme più svariate, le impronte più delicate.

Le applicazioni della *guttaperca* sono in numero assai minore di quelle del cauciù. Se ne fanno cinghie per trasmissioni di movimento, rotelle per valvole, calzature impermeabili; la si impiega pure per fare impronte di grande perfezione; basta perciò rammollirla sott'acqua a 50°, poi applicarla premendola sulle medaglie che voglionsi riprodurre; la *gutta* penetra in tutti i dettagli dell'oggetto e ne riproduce esattamente tutta la finezza. Le forme o stampi, che così si ottengono, spalmate di piombaggine, sono usate in galvanoplastica. Si utilizza pure la *guttaperca* in ragione della sua proprietà di essere un corpo cattivo conduttore della elettricità, per isolare i fili dei cordoni telegrafici.

CAPITOLO IV.

Alcool triatomico: Glicerina, Cloridrina, Acetina, Nitroglicerina, Dinamite, Stearina, Margarina, Oleina.

Glicerina ($C^6H^8O^6 = C^3H^2(H^2O^2)^3$). — La *glicerina*, che altre volte chiamavasi *principio dolce* degli olii, fa parte della composizione dei grassi, nei quali essa è ordinariamente combinata come una base cogli acidi che se ne estraggono. Essa servì di punto di partenza per la formazione di una quantità di composti che si nomarono *glicoli* o *glicole*. Essa produce un composto $C^6H^4O^2$, che si chiama acroleina, specie di aldeide, che combinandosi con 2 equivalenti di ossigeno, dà l'*acido ossilico*, $C^6H^4O^4$, nel modo stesso che l'alcool diviene aldeide, $C^4H^4O^2$, poi acido acetico $C^4H^4O^4$.

La *glicerina* è un liquido siropposo, spesso un po' giallastro, che nondimeno si può ottenere perfettamente incoloro; non ha odore ed il suo sapore è dolce; la sua densità è di 1,28 a + 15°, è solubile in tutte le proporzioni nell'acqua e nell'alcool, ed insolubile nell'etere; assorbe rapidamente l'umidità dell'aria. Il calore la decompone, e distillandola dà gas combustibili, *acido acetico* ed *acroleina;* si può nondimeno distillarla senza che si alteri, operando sopra una quantità piccolissima.

La *glicerina* si ottiene sempre saponificando gli olii od i grassi; nei laboratorii la si prepara impiegando parti eguali di litargirio in polvere fina ed olio d'oliva: si scalda con acqua in una bacinella di rame, aggiungendo acqua calda per compensare quella che evapora durante l'ebollizione, e si agita senza interruzione, allo scopo di impedire che la materia si alteri attaccandosi al fondo della bacinella. Quando l'empiastro è fatto, si aggiunge acqua calda, si decanta, si filtra il liquido, nel quale si fa passare una corrente di idrogeno solforato per precipitare l'ossido di piombo che la glicerina tiene in dissoluzione; si filtra per evaporare prima a fuoco nudo, poi a bagnomaria.

La fabbricazione degli acidi grassi colla calce dà come prodotto accessorio grandi quantità di *glicerina*, che resta in soluzione nell'acqua da cui si è separato il sapone calcare; si evapora quell'acqua sino a che acquisti una consistenza siropposa; si verifica se il liquido è acido, nel qual caso si deve aggiungergli un po' di carbonato di calce pure in polvere fina od un po' di soda pura; poi si scalda in una capsula sino a 120°. Per terminare di scacciar l'acqua, si lascia raffreddare il liquido, che è sotto forma di un siroppo più o meno bruno, e lo si tratta coll'alcool a 90°; si agita in un fiasco ben chiuso; l'alcool separa i solfati ed i carbonati e si lascia depositare, si filtra il liquido e si scaccia l'alcool colla distillazione a bagnomaria.

Fig. 202. — Raccolta del cauciù (gomma elastica).

Finalmente, si ricava la *glicerina* dagli olii per mezzo dell'acido cloridrico. Si scioglie l'olio di ricino nell'alcool assoluto; si scalda leggermente, e si fa passare a traverso la soluzione una corrente di cloro secco, sino a che il gas non venga più assorbito. Allora si agita coll'acqua distillata; si lascia riposare l'emulsione, che si divide in due strati; si decanta per mezzo di un sifone il liquido acquoso che è al di sotto, e sopra il quale si è riunito uno strato oleoso, composto di acidi grassi. La soluzione acquosa, molto acida, viene evaporata a bagnomaria per scacciare l'acido cloridrico; il liquido siropposo che rimane lo si tratta coll'etere, per sciogliere gli eteri degli acidi grassi che si sono formati, come pure la *cloridrina;* questa soluzione, più leggera della glicerina, viene separata per decantazione; si lava una volta la glicerina coll'etere, e si scalda a bagnomaria per scacciare l'etere che resta dopo un'ultima decantazione. Questa glicerina ritiene un po' d'acido cloridrico; la si agita con un poco d'ossido d'argento, poi vi si aggiunge dell'acqua; la si agita ancora, si filtra di nuovo e si concentra. La *glicerina* così preparata è pura.

Si impiegano grandi quantità di glicerina per dolcificare i vini di qualità mediocre: vi si aggiunge da 1 a 3 per 100 di glicerina: il che si chiama *scheelizzare* i vini. Essa è pure usufruita per mantenere umide le argille da modellare, i cuoi non tannati, i cementi, le malte, la bozzima dei tessitori, ecc. In America, in Inghilterra ed anche in Francia, da parecchi anni, si consiglia l'uso della glicerina in parecchie malattie, e specialmente nel diabete zuccherino. Non ha guari il dottore Catillon comunicò all'Accademia delle scienze il risultato delle sue indagini sulle proprietà fisiologiche e terapeutiche della *glicerina*.

In piccola dose, la glicerina esercita un'azione favorevole sulla nutrizione. Alcune cavie (porcellini d'india) alla alimentazione delle quali si mescolavano 50 centigrammi di glicerina pura al giorno, subirono, nello spazio di un mese, un aumento di più di un quinto del loro peso primitivo. La glicerina è bruciata nell'organismo; essa diminuisce la disassimilazione fornendo un alimento alla combustione respiratoria. Dunque, a quanto sembra, per ingrassare, basterebbe assorbire della glicerina. L'ingestione moderata di questa sostanza diminuisce la produzione dell'*urea;* diminuzione che nell'uomo si è mostrata di 6 a 7 grammi al giorno, sotto l'influenza di 30 grammi di glicerina diluita in 8 o 10 parti d'acqua e presa in tre volte al principio dei pasti. Una dose maggiore non ha prodotto una diminuzione più notevole dell'escrezione dell'urea. Quando la dose è molto forte, viene eliminata parzialmente nell'orina. Si trovano 14 grammi d'urea, dopo una dose di 60 grammi di glicerina; questa non soggiorna nel sangue; essa deve essere in gran parte bruciata mano mano che vi penetra. Catillon verificò una diminuzione notevole nella proporzione dello zucchero esistente nel sangue dei cani assoggettati da lungo tempo alla glicerina somministrata ad alte dosi; ma una tale influenza non sembra esercitarsi che per dosi ultra-terapeutiche; l'autore è spinto a concludere che la spiegazione degli effetti favorevoli che la *glicerina* può produrre sui diabetici si debba attribuire alla sua azione notevole sulla produzione dell'urea e sulle funzioni digestive.

La *glicerina* possiede proprietà lassative manifeste, che d'altra parte non

aumentano oltre ad una dose di 30 grammi. Ad alta dose, la *glicerina* introdotta nello stomaco può agire in due maniere assai diverse, secondo che viene ingerita rapidamente ovvero in frazioni. Nel primo caso, quando la proporzione raggiunge 15 grammi per chilogrammo del peso del corpo, si possono veder insorgere accidenti mortali, e si riscontrano lesioni analoghe a quelle dell'alcoolismo acuto. Nel secondo caso non si manifesta che un sintomo, inalzamento di temperatura.

Cloridrina ($C^6H^7ClO^4$). — Questa combinazione suole altresì chiamarsi *cloridrato di glicerina*, supponendo che questa sostanza abbia perduto due equivalenti d'acqua, ed in questo caso si suole rappresentarla colla formula $C^6H^6O^4,HCl$. La *cloridrina* è un olio che ha un odore etereo, ed un sapore da principio zuccherino, ma che diventa piccante. Essa bolle 227°; si scioglie nell'etere; si può saponificarla per mezzo dell'ossido di piombo; si rimette così la glicerina in libertà.

Acetine. — L'acido acetico forma colla glicerina tre eteri; la *monoacetina*, la cui densità è di 1,2; la *diacetina*, la cui densità è 1,184 e la *triacetina*, la cui densità è 1,174. Si ottiene la *monoacetina* riscaldando a 100° la glicerina coll'acido acetico pel corso di 114 ore. Scaldandola per 3 ore a 200°, si produce una miscela analoga, ma contenente un eccesso di acido; si ha la *diacetina*. La *triacetina* finalmente si prepara scaldando a 250° la diacetina con 20 volumi di acido.

$$\underset{\text{Glicerina.}}{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)} + C^4H^4O^4 = H^2O^2 + \underset{\text{Monoacetina.}}{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(C^4H^4O^4)}$$

$$\underset{\text{Glicerina.}}{C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)} + C^4H^4O^4 = 2H^2O^2 + \underset{\text{Diacetina.}}{C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)}$$

$$\underset{\text{Diacetina.}}{C^6H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)} + C^4H^4O^4 = \underset{\text{Triacetina.}}{C^6H^2(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)(C^4H^4O^4)} + H^2O^2$$

Nitroglicerina, Dinamite. — La *nitroglicerina*, scoperta nel 1847 da Sobrero, si ottiene facendo agire l'*acido azotico* concentrato sulla *glicerina;* l'acido si combina e si separa dell'acqua.

$$C^4H^8O^6 + 3(AzO^5) = C^8H^5O^3 3(AzO^5) + 3HO.$$

È indispensabile che l'acido azotico agisca in uno stato di grande concentrazione, e per tale motivo, trattandosi di una preparazione continua bisogna aver cura di estrarre costantemente l'acqua che se ne separa, scopo che si raggiunge mescolando all'acido azotico dell'acido solforico. La fabbricazione pratica della *nitroglicerina* si effettua assoggettando la glicerina all'azione di una miscela di acido azotico e di acido solforico concentrati. Si impiegano i due acidi in proporzioni ed a gradi di concentrazione differenti, e la glicerina viene aggiunta secondo un gran numero di metodi diversi. Da ciò deriva una prima differenza fra i sistemi di preparazione. La formazione della *nitroglicerina* produce un enorme svolgimento di calore, di cui, per quanto è possibile, fa mestieri evitare l'influenza, affinchè non succedano esplosioni

per effetto di un inalzamento notevole di temperatura. I sistemi per impedire il riscaldamento variano pure di molto fra le mani dei diversi preparatori. Finalmente la *nitroglicerina* formata deve essere separata dagli acidi, lavata e diligentemente neutralizzata. Anche queste operazioni si fanno in molte maniere diverse.

La *dinamite* è un miscuglio meccanico di *nitroglicerina* e di *silice* porosa. Il miscuglio più ricco contiene in peso 75 per 100 di nitroglicerina e 25 per 100 di silice. Questa silice si estrae ad Oberlohe, presso Unterlass, nell'Annover. È una silice solubile formante una massa bianca, che si riduce facilmente in polvere quando è secca, e presenta l'aspetto della farina. Essa è costituita dall'involucro silicioso di una varietà di alghe le *diatomacee*, che formano una quantità innumerevole di piccole cellule, le quali possiedono una grande solidità e si sono conservate in ottimo stato malgrado le migliaja d'anni che conta il loro giacimento.

Quella silice possiede un potere assorbente pei liquidi veramente enorme le particelle offrono una grandissima resistenza agli urti ed alla pressione, di maniera che esse conservano benissimo la loro forma, anche dopo lunghi trasporti. Proprietà importanti da riunire.

Quasi tutti gli accidenti disastrosi cagionati dalla *nitroglicerina* sono dovuti al travasamento dell'olio esplosibile nel momento dell'imballaggio, fuori dei buchi delle mine; vale a dire ad un inconveniente difficile da evitarsi in pratica ed inerente alla fluidità della sostanza. Dando alla *nitroglicerina* la forma solida della *dinamite*, si viene a far scomparire uno de' suoi maggiori inconvenienti, ed in pari tempo si raggiunge uno scopo non meno interessante.

La *nitroglicerina*, astrazione fatta dei casi nei quali tutta la sua massa si riscalda a 180°, non può esplodere che per effetto di un urto violento contro un corpo duro, ovvero per effetto di violenti vibrazioni comunicate a tutte le porzioni del liquido. L'insinuarsi della nitroglicerina nei granelli di silice fa sì che le più piccole particelle del liquido vadano ad occupare gli interstizii di una materia porosa, suscettibile di mobilità, ma inetta a trasmettere le scosse, anche le più violenti. I piccoli canali di quella silice formano ciascuno come un piccolo vaso che contiene l'olio esplosivo, ma un vaso nel quale il liquido non è trattenuto che per l'azione della capillarità. Gli urti violenti, applicati a grandi masse di *dinamite*, producono una compressione dei granelli uno contro l'altro, uno spostamento, fors'anco uno schiacciamento dei piccoli vasellini pieni d'olio, senza che l'urto necessario perchè avvenga l'esplosione raggiunga le particelle del liquido esplosivo.

Per determinare l'esplosione della *dinamite* quando la si stima necessaria, si pongono in opera particolari mezzi di azione. Il più sovente, la dinamite è involta in cartucce di carta, alle quali è collegata una miccia da mina che mette capo ad un'esca fulminante, collocata nella cartuccia. La miccia arde lentamente, comunica il fuoco all'esca, e la detonazione di questa provoca l'esplosione della cartuccia. Non è che per effetto della simultaneità di un urto formidabile e di una temperatura elevata che può prodursi l'esplosione, ed è a questa condizione speciale che la *dinamite* deve la sua innocuità nelle circostanze ordinarie.

La *dinamite*, che durò una certa fatica ad acquistare i diritti di cittadinanza in Francia, oggidì viene impiegata senza perplessità in tutti i grandi lavori pubblici. Essa dà risultati di gran lunga superiori a quelli della polvere: pel traforo della galleria del San Gottardo venne adottato l'uso esclusivo della dinamite, che al Moncenisio era stata adottata solo a titolo di esperimento.

Una delle applicazioni più notevoli della *dinamite* è certamente quella che si fece per tagliare il ghiaccio nei fiumi. Già durante l'assedio di Parigi si era fatto un uso vantaggioso del nuovo esplosivo, al Port-à-l'Anglais, per sgombrare la Senna dai ghiacci che la coprivano e liberare così le barche cannoniere. L'ingegnere Gobin fece non ha guari conoscere i brillanti risultati che aveva ottenuto sul Rodano e sulla Saona. Egli è pervenuto a sbarazzare in un giorno solo quei due corsi d'acqua da 40 mila metri cubi di ghiaccio, con cinque soli operai e colla tenuissima spesa di 40 franchi.

Il caso merita certamente di essere fatto conoscere.

La Saona ed il Rodano presentavano alla superficie uno strato di ghiaccio di 18 a 20 centimetri di spessore. Si praticò nel ghiaccio stesso un solco di 5 centimetri di profondità, ed in quel solco si collocò una salsiccia di *dinamite* lunga 90 centimetri, che venne coperta con un leggiero strato di sabbia. Con 210 grammi di dinamite n.° 3 si ottenne una fessura di 160 metri di lunghezza, ed un'altra, a 14 metri della prima, di 58 metri. Per dividere i pezzi, si praticarono dei fori nei quali si introdussero delle cartucce pesanti 35 grammi e 17 grammi e mezzo, spingendole sino ad un metro di profondità nell'acqua. Ad ogni esplosione l'acqua si sollevò assumendo la figura di un cono; il ghiaccio oscillava per più di un minuto spaccandosi e fendendosi in tutti i sensi. I frammenti furono divisi quanto bastava perchè la corrente potesse trasportarli, ed il fiume fu così riaperto alla navigazione nello spazio di poche ore.

Le esplosioni sott'acqua non hanno maggior effetto che alla superficie. Lo scoglio da evitarsi è la congelazione della dinamite, che si solidifica a 7° sopra zero. Le cartucce gelate qualche volta sbagliano; perciò, or che parliamo, si suol ricorrere a cartucce inescate che non gelano: esse sono formate di nitroglicerina e di fulmicotone od anche di fulminato. Nei fiumi la dinamite presenta il solo inconveniente di maltrattare i pesci. L'esplosione li stordisce a grande distanza e spesso uccide i più piccoli anche se lontani da 20 a 25 metri.

Nel 1871, l'armata di Versaglia, usufruì in parecchie riprese la *dinamite*, per rientrare a Parigi. La torre del Molino di Pietra, situata presso una batteria d'attacco ed elevantesi nell'aria, serviva di punto di mira ai federati delle cannoniere (fig. 203 a pag. 553). Siccome i loro projettili diventavano molto seccanti, si stanziò di distruggere quell'edifizio. Di tale operazione fu affidato l'incarico al maggiore Faurel, che ebbe a compagni il signor Barbe ed il capitano Quinivet. Il muro aveva alla base una gressezza di metri 1,70, e dei solidi panconi, situati di due in due metri aumentavano naturalmente la solidità dell'edifizio.

Volendo attaccare la torre dall'esterno era mestieri adoperare una quantità straordinaria di materia esplosiva; ma ciò permetteva di tener celati gli ope-

ratori. Malgrado l'insufficienza della dinamite disponibile, si tentò di fare breccia mettendo in serbo i pochi chilogrammi necessarii per collocare un petardo nell'interno e completare la distribuzione se ciò fosse stato necessario. Si voleva altresì riconoscere a quale distanza gli uni dagli altri avrebbersi potuti collocare i pacchetti di dinamite, ferma la condizione di garantire la simultaneità delle esplosioni provocate dall'infiammazione di uno solo di essi. Il muro, al contatto della dinamite, fu squarciato su 60 centimetri di profondità, e tutto ciò che vi stava sopra crollò, lasciando perciò sussistere una muraglia di circa un metro di spessore.

Si penetrò allora nella torre, si collocarono le cartucce di riserva sopra uno dei panconi lungo il muro: vi si gettarono sopra dei calcinacci come borra e si appiccò il fuoco. La porzione del muro attaccata crollò, e così pure quella che gli era diametralmente opposta. Il tetto sprofondò. La torre, senza essere completamente distrutta, cosa che non poteva aver luogo che dopo l'arrivo di una nuova provvigione di polvere, aveva perduto gran parte della sua altezza e si confondeva coi fabbricati vicini. Si era così raggiunto lo scopo prefisso.

Attaccando con una funicella, ad alcuni centimetri l'una dall'altra, una serie di cartuccie di *dinamite*, e sospendendo poscia questo rosario ad un chiodo infisso nel muro e provocando in seguito uno scoppio, si fecero delle aperture di 50 centimetri. Da questo fatto scaturì una nuova applicazione per aprire rapidamente una comunicazione da una casa all'altra. Nel caso pratico, si fecero dei rosarii di 60 cartucce, ossia di 4 chilogrammi di dinamite all'incirca. Poi, piantando due chiodi ad $1^m,80$ dal suolo ed a 59 centimetri l'uno dall'altro vi si attaccarono le estremità del rosario, la cui curvatura inferiore si trovò ad un dipresso ad 80 centimetri dal pavimento. L'effetto dell'esplosione essendo essenzialmente locale e non estendendosi oltre a 25 o 30 centimetri da una parte e dall'altra delle cartucce, si poterono creare delle aperture di metri 1,30 a 1,50 sopra 1 metro di larghezza senza distruggere il pavimento. Questa è una condizione importantissima a cui si deve studiare di adempiere, attesochè nella massima parte dei casi è sempre nei piani superiori delle case che fa d'uopo stabilire codeste comunicazioni, e distruggendo il pavimento si creerebbe un precipizio dinanzi all'apertura dalla quale si vuole passare.

Un altro esempio.

Dopo l'ingresso delle truppe in Parigi, il luogotenente Feuilhos, del 3.° reggimento del genio, fu chiamato a far uso della dinamite nelle circostanze di cui ora parleremo (fig. 204 a pag. 557).

Buon numero delle case della via Reale erano state incendiate, ed in particolare quella che forma l'angolo nord-est della via Sant'Onorato. L'incendio aveva fatto crollare le mura di corsi di pietra di quella casa, ma, cosa strana, aveva rispettato la catena di pietra che sussisteva, come una specie di colonna, su tutta l'altezza della casa, e così pure le cornici che coronavano le facciate e formavano degli archi di volta, i quali sospesi nello spazio collegavano la colonna d'angolo alle case vicine. Codesta cornice doveva ancora sopportare il peso delle finestre che il fuoco non aveva distrutto. Si temeva, ed a ragione, che codesto insieme della colonna d'angolo e delle

cornici, non presentando condizioni di stabilità sufficienti, potesse da un momento all'altro crollare sulla testa dei passeggeri.

La facilità colla quale una *salsiccia di dinamite* contornante un albero lo spacca in due, condusse naturalmente a pensare all'effetto immancabile che avrebbe prodotto una salsiccia di dinamite avvolta intorno alla colonna di pietre di cui si è parlato. A tal uopo si preparò una di codeste salsiccie lunga metri 1,50 circa, caricata di 3 chilogrammi di *dinamite* e la si avvolse intorno alla colonna, che presentava un restringimento nel punto ove l'incendio aveva in ispecial modo corroso e fatto scoppiare la pietra.

Si diè fuoco al pezzo di miccia che metteva capo all'esca fulminante; ma il fuoco si comunicò alla *dinamite* prima di raggiungere l'esca, e la dinamite si accontentò di ardere pacificamente senza fare esplosione, come fa sempre in simili casi. Fu mestieri tornare da capo e piantare l'esca con diligenza molto maggiore, per evitare che la stessa causa di insuccesso non si riproducesse. Questa volta le cose andarono benissimo; avvenne l'esplosione, e le cornici e la colonna tutta quanta, così la parte al di sotto della salsiccia che quella di sopra, crollarono con immenso fracasso.

Industrialmente si fece non ha guari un grande uso della dinamite. Un bastimento commerciale naufragato ingombrava il porto di La Nouvelle; era indisponsabile far scomparire rapidamente sì fatto ostacolo. L'intraprenditore incombenzato di quell'opera si stette pago di immergere, ad alcuni metri dal guscio, dei pacchi di cartucce, di cui una era inescata e munita di una miccia Bickford di guttaperca. Il fuoco era stato dato prima dell'immersione. Dopo alcune esplosioni, il bastimento fu intieramente distrutto ed il passo rimase sgombro.

Quasi nell'epoca stessa, vale a dire verso il 1872, una consimile operazione permise di sgombrare il letto della Gironda da una nave colata a fondo. La si impiega eziandio per dividere i grandi massi di ghisa che si trovano in quantità nelle grandi officine siderurgiche e dei quali è sì difficile ritrarre un qualche frutto che ordinariamente rimangono abbandonati. Alcuni fori di piccolo calibro con deboli cariche di dinamite bastano per trasformare quei massi enormi in schegge usufruibili.

Stearina ($C^6H^2(C^{36}H^{35}O^4)^3$). — La *stearina* è solida, cristallizza in pagliuzze nere; quando fu perfettamente purificata fonde a 64°,2; per effetto del raffreddamento si rappiglia in una massa cerosa. Essa è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, più a caldo che a freddo; per effetto del raffreddamento essa si deposita da una soluzione bollente sotto forma di fiocchi bianchi; è solubilissima nell'etere bollente, che a 15° ne ritiene più di 1/225 del suo peso; alla distillazione secca, si decompone senza diventar nera e dà acido stearico, acroleina e varii carburi di idrogeno liquidi e gasosi.

Si ricava la *stearina* dagli olii e dai grassi vegetali ed animali, principalmente dagli olii di bove e di montone, perchè in questi è più abbondante che negli altri; si può altresì estrarla dalla parte solida del burro di cacao.

La separazione assoluta della *stearina* e dell'*oleina* è quasi impossibile, quand'anche la si tratti ripetutamente coll'alcool bollente. Tuttavia ecco il metodo impiegato: si fa fondere il sego a bagnomaria in un matraccio a larga apertura; quando la fusione è completa, si ritira il bagno dal fuoco e

si mescola il sego fuso col suo peso di etere; si tura il matraccio e si agita; si aggiunge poi una nuova quantità di etere eguale alla prima, e si agita di nuovo dopo aver turato. Si ricomincia quindi ad aggiungere dell'etere sino a che la massa raffreddata abbia la consistenza della sugna. L'etere tiene

Fig. 203. — La torre del Molino di Pietra serviva di punto di mira ai federati delle cannoniere.

in soluzione l'oleina, la margarina ed una piccola quantità di stearina; si fa sgocciolare la parte liquida, si comprime il residuo fra varii doppi di carta da filtro, e si trova la *stearina* in massa granulosa, la si scioglie nell'etere bollente per farla cristallizzare; si ricomincia da capo parecchie volte, e non la si considera come pura che quando si liquefa a + 62°. L'ultimo

liquore etereo nel quale essa si è cristallizzata lascia, per effetto dell'evaporazione, un residuo che si liquefa alla medesima temperatura.

Si riproduce la *stearina* mediante l'unione diretta dell'acido stearico e della *glicerina*. Si ottengono così tre combinazioni: la *monostearina*, la *distearina* e la *tetrastearina*.

La monostearina si ottiene scaldando la glicerina e l'acido stearico in parti eguali a + 200° per 26 ore. Si leva via la parte solidificatasi per effetto del raffreddamento; è una miscela di acido stearico e di monostearina; si fa fondere, si aggiunge dell'etere, poi della calce che si combina coll'acido libero; l'etere non scioglie che la *monostearina* la quale, mercè il raffreddamento, cristallizza in aghi birifrangenti, fusibili a + 61°, ed ha per formula $C^{41}H^{42}O^{8}$.

La *distearina* si ottiene riscaldando il miscuglio a + 100° durante 114 ore; la si purifica nel modo medesimo, è granulosa e fonde a + 58°. La sua formula è $C^{78}H^{78}O^{12}$.

La *tetrastearina* si ottiene riscaldando a + 270° la monostearina per parecchie ore con 20 volte il suo peso di acido stearico; anche in questa operazione ha luogo eliminazione d'acqua; si purifica nel modo sopradescritto. La sua formula è $C^{150}H^{146}O^{16}$.

Margarina ($C^{6}H^{2}(C^{34}H^{34}O^{4})^{3}$). — La *margarina* naturale è una *trimargarina*; essa esiste nel grasso umano, nell' olio d'oliva. Si comprime l' olio di oliva raffreddato, si esaurisce il residuo coll'alcool bollente e si fa cristallizzare parecchie volte nell' etere la parte insolubile nell' alcool. La *margarina* fonde a 61°; essa presenta il fenomeno della soprafusione e si solidifica a 46°. La sintesi avviene come per la stearina.

Oleina ($C^{6}H^{2}(C^{36}H^{34}O^{4})^{3}$). — L' *oleina*, che si ricava da diverse materie grasse, non può essere ottenuta affatto pura, perciò non presenta proprietà sempre costanti; nondimeno si deve sempre ottenerla incolora, inodora ed insipida; essa è insolubile nell'acqua, molto solubile nell' alcool assoluto e nell'etere; brucia con fiamma molto risplendente. La sua densità oscilla fra 0,90 e 0,92. La si prepara facendo solidificare l'olio d'oliva a 0°, e separandone l'*oleina* rimasta liquida; ma fa mestieri ripetere successivamente l'operazione per parecchie volte, e, dopo ripetuti raffreddamenti e decantazioni, la si ottiene quasi pura. Nei primi tempi, Chevreul ottenne l'*oleina* mettendo del grasso sopra parecchi doppi di carta da filtro, e cambiando la carta sino a che la materia grassa non produceva più macchia, poi trattando quei fogli coll'alcool bollente, filtrando e distillando a bagnomaria. Il medesimo autore indica un altro processo. Si fa bollire del grasso umano, del grasso di bove, di montone, di majale, d'asino con alcool; si lascia riposare per ventiquattro ore; si filtra e si concentra per distillazione a bagnomaria, poi si aggiunge acqua; l'*oleina* viene a galla; la si decanta e la si raffredda a 0°, per solidificare la stearina e la margarina; comprimendo, si spreme l'*oleina*.

Lecitine. — La *glicerina* unita a due equivalenti di *acido stearico* ed un equivalente d'*acido fosforico* tribasico, forma un etere *distearino-fosforico*, che è in pari tempo anche acido bibasico. Si hanno delle *lecitine* analoghe derivate dall'*acido margarico* o dall'*acido oleico*. Codeste *lecitine* esistono nel cer-

vello, nei nervi, nel tuorlo dell' uovo, nel latte dei carpioni, nel sangue, nel latte, ecc. Si ottengono delle lecitine, trattando il giallo dell'uovo coll'etere, poscia evaporando ed esaurendo il residuo coll'alcool. Sono sferoidi a struttura regolare, che al microscopio polarizzante mostrano il fenomeno ottico della croce. Sotto l' influenza degli alcali, esse si decompongono in *acidi grassi,* acido *fosfo-glicerico* e *nevrina:*

$$C^{88}H^{90}AzPhO^{18} + 3H^2O^2 = 2(C^{36}H^{36}O^4) + C^6H^2(H^2O^2)^2(PhO^8H^3) + C^4H^2(H^2O^2)(C^2H^2)^3AzH^4O,HO$$

CAPITOLO V.

Corpi grassi neutri: Olii, Sego, Candele steariche, Saponificazione, Saponi.

Corpi grassi. — I *grassi animali,* i *burri,* gli *olii* solidi o liquidi, provenienti dagli animali o dai vegetali, sono della stessa natura, qualunque sia la loro origine; laonde si è pensato che il grasso degli animali non fosse prodotto da essi, ma che essi si assimilassero quello che trovano già bello e formato nei vegetali, di cui gli erbivori si nutrono. La loro costituzione è la medesima, le applicazioni non differiscono guari: la differenza nella denominazione non dipende che dal loro stato fisico; i grassi liquidi formano gli *olii;* quelli di una consistenza un po' molle, i *burri;* finalmente quelli che sono più solidi, i *grassi.*

I *grassi vegetali* si estraggono principalmente collo spremere, fra piastre metalliche, sotto un torchio poderoso, le materie che li contengono, prima a freddo, il che dà gli *olii vergini,* poi fra piastre riscaldate, che ne danno una nuova quantità, ma di qualità inferiore. Quando quegli olii sono solidi alla temperatura ordinaria, come quelli di noce moscata, di palma, di cacao, fa mestieri torchiare a caldo e certe fiate anche schiacciare i semi e farli bollire nell'acqua: le cellule squarciate lasciano allora uscire la materia oleosa, che viene alla superficie. Alcuni semi oleaginosi, come sarebbero quelli del lino, contengono una tal quantità di mucilaggine che rende molto difficile l'estrazione dell'olio; perciò, prima di sottometterli alla pressione, si cerca di distruggerla con una leggera torrefazione.

Gli olii spremuti a caldo contengono sempre una certa quantità di parenchima in sospensione, ed un po' di mucilaggine. Quelli che non sono destinati alla illuminazione vengono filtrati; ma se devono servire a quest'uso, la semplice filtrazione non basta più; essi arderebbero male, illuminerebbero poco, la loro fiamma sarebbe più fuligginosa ed i lucignoli delle lampade si

carbonizzerebbero. Si usa depurarli trattandoli con alcuni centesimi dal loro peso d'acido solforico, col quale si agitano fortemente.

I *grassi animali* sono sempre involti in una membrana che li tratterrebbe se non la si lacerasse; non potendo l'azione meccanica lacerare completamente le cellule di questa membrana, si aggiunge quasi sempre dell'acido solforico all'acqua nella quale si vogliono far fondere questi grassi; l'acido disgrega la membrana e la materia grassa fusa viene alla superficie del bagno passando attraverso ad un secchio bucherato che ricopre la materia greggia; gli avanzi di membrana vi sono trattenuti; quando s'è tolto il grasso che galleggia, si ritirano gli avanzi del tessuto adiposo, che si spremono per farne escire una nuova quantità di grasso.

Tutti questi *corpi grassi* sono poco odorosi quando sono freddi e preparati di recente; quando invece sono un po' vecchi, tramandano col tempo odori speciali, che sono dovuti alla presenza di diversi acidi.

Queste sostanze sono generalmente senza colore, quando sono pure; talvolta i loro colori sono dovuti a corpi estranei; sono tutte più leggiere dell'acqua; la loro densità non sorpassa 0,93. I corpi grassi sono quasi insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcool freddo, eccettuato l'olio di ricino; ciò che resta liquido è l'*oleina*. A caldo, sono più solubili; l'etere ed il solfuro di carbonio ne sono i dissolventi per eccellenza.

Le *argille* assorbono con somma facilità i *corpi grassi;* s'adoperano vantaggiosamente per smacchiare le stoffe e sopratutto la carta, il legno e la pietra: per operare, si stempera l'argilla, asciutta ed in polvere, con un po' d'alcool; la si applica in istrato piuttosto denso sulla parte macchiata e si lascia asciugare. In questo tempo l'argilla assorbe il grasso, se la macchia non è troppo vecchia, perchè invecchiando l'olio si altera col contatto dell'aria e non può più essere assorbito. Per le stoffe si può anche adoperare l'argilla asciutta ed in polvere. Si mette di sopra un foglio di carta, e vi si passa un ferro caldo, che facilita la liquefazione e l'assorbimento del grasso.

Sebbene i grassi e gli olii sieno composti d'elementi press'a poco simili, esistono tuttavia fra essi alcune differenze, differenze che si riscontrano anche negli elementi stessi e che diedero origine alla distinzione che si fa degli olii in *essiccativi* o *siccativi* e non *essiccativi*. I primi si seccano al contatto dell'aria di cui assorbono l'ossigeno e finiscono col trasformarsi in una materia solida, trasparente, giallastra; tali sono gli olii di lino, di noce, di papavero, di canape, di ricino, ecc., che sono in uso nella pittura ad olio e nella fabbricazione delle vernici grasse. Gli olii non essiccativi, come l'olio d'oliva, di mandorle, di colza, di ravizzone, divengono rancidi, prendono un sapore acre, arrossano il tornasole, si scolorano e perdono a poco a poco la loro fluidità.

Olii. — Passeremo in rivista i principali olii, cominciando dagli olii siccativi.

Olio di lino. — L'*olio di lino* si estrae dai semi del *linum usitatissimum;* se ne estrae il 22 per 100 del loro peso; quello che viene estratto a freddo e che è più puro è di un color giallo chiaro. La sua densità è 0,93; si solidifica a —27°. Contiene sempre delle piccole quantità d'albumina vegetale e di mucilaggine; d'altra parte è composto di glicerina, d'un acido grasso, che

differisce dall'acido oleico ordinario, e si chiama *linoleico,* e d'acido margarico. È solubile in 40 volte il suo peso d'alcool freddo, in 5 volte il suo peso d'alcool bollente ed in 1,6 d'etere. Assorbe rapidamente l'ossigeno dell'aria e si solidifica.

Fig. 204. — L'ARMATA DI VERSAILLES FU CHIAMATA A FAR USO DELLA DINAMITE.

L'*olio di lino* è uno di quelli che hanno maggiori applicazioni nelle arti. Se ne fanno le vernici grasse e serve a preparare i colori ad olio. Lo si rende più essiccativo facendolo bollire con litargirio, o con ossido di zinco, o con ossido di manganese, oppure aggiungendovi una leggerissima porzione di borato di manganese per la pittura al bianco di zinco. Entra pure nella fabbrica-

zione dell'inchiostro tipografico e delle matite grasse che servono per la litografia. Si comincia col cuocere l'olio di lino alla consistenza della vernice, poi s'aggiunge il nero di fumo previamente calcinato, e lo si macina con diligenza, sia al macinello, sia fra cilindri. Alcuni fabbricanti vi aggiungono un po' d'indaco od un po' di blu di Prussia. L'*olio di lino litargiriato* serve a fabbricare i taffettà ingommati, le tele cerate, i cuoi inverniciati, ecc.

Olio di noce. — L'*olio di noce* si estrae per pressione dal frutto del *juglans regia*. Quest'olio, quando è fresco, è d'un gusto gradevole e può essere adoperato come commestibile; allora è verdastro; ma, invecchiando un poco, diventa d'un giallo pallido e d'un gusto spiacevole. Le noci possono rendere 50 per 100 d'olio, la cui densità è di 0,9283; quest'olio si solidifica in una massa bianca; è più essiccativo dell'olio di lino e serve per la pittura.

Olio di papavero. — Quest'olio si estrae dai semi del papavero, *papaver somniferum*; rassomiglia all'olio d'oliva, di cui ha l'aspetto ed il sapore; non ha le proprietà narcotiche dell'oppio. La sua densità è di 0,9249; si solidifica a — 18°, e non è che dopo un tempo abbastanza lungo che ridiviene liquido a — 2°. L'alcool ne scioglie 4 per 100 a freddo e quasi 17 per 100 all'ebollizione; l'etere lo scioglie in tutte le proporzioni.

Olio di canape. — L'*olio di canape* si estrae pure colla pressione; lo si ricava dai semi della canape, *cannabis sativa*. Quando quest'olio è fresco, è d'un giallo verdastro, ma diventa giallo col tempo; il suo sapore è insipido e l'odore sgradevole; si concreta a — 27°,5. Il seme non ne dà che 25 per 100. Quest'olio serve per l'illuminazione, sebbene abbia l'inconveniente di deporre sull'orlo delle lampade una specie di vernice che si dura fatica a levare Berzelius dice che si cercò di rimediare a questo inconveniente facendo fondere in esso 1/4 del suo peso di burro per renderlo meno essiccativo. Serve a fare le vernici ed il sapone verde.

Olio di camelina. — Sono i semi del *myagrum sativum*, detto anche *camelina sativa*, che forniscono quest'olio, il quale è quasi insipido ed inodoro, e la cui densità è di 0,9252; è molto essiccativo; si coagula a — 18°; serve esso pure per l'illuminazione. Lo si mescola spesso coll'olio di ravizzone, che è d'un prezzo più elevato.

Olio di ricino. — L'*olio di ricino* si estrae dai semi del *ricinus communis*, è talvolta incoloro, ma solitamente giallastro; è poco fluido; è inodoro, purgativo ed adoperato come tale in medicina. Quando l'olio di ricino è fresco, ha un sapore insipido; ma questo sapore diventa acre quando l'olio invecchia. Coll'uso un uomo s'abitua a quest'olio, ed allora esso non produce più nessun effetto, perchè in China è adoperato come alimento. Si attribuiscono le sue qualità purgative ad una resina che esso tiene in soluzione. L'olio di ricino diventa rancido al contatto dell'aria; si condensa e finisce col seccare; ma è meno essiccativo degli olii precedenti.

L'olio di ricino si saponifica facilmente; fra gli acidi grassi ch'esso produce si trova l'acido *ricinolico* o *elaiodico*. Scaldato coll'idrato di potassa fuso, dà alcool caprilico ed acido sebacico; coll'acido nitrico, dà acido enantilico, che distilla, ed acido suberico. L'acido iponitrico lo concreta; facendo passare una corrente di gas cloridrico in una soluzione d'olio di ricino nell'alcool assoluto, si opera una separazione della glicerina e si producono degli eteri

etilici cogli acidi grassi. L'ammoniaca in soluzione nell'alcool o nell'acqua agisce sull'olio di ricino producendo della *ricinolamide*.

Olio di crotontiglio. — L'*olio di crotontiglio* s'estrae dai semi del *croton tiglium*, colla pressione, o trattandolo coll'alcool o l'etere: l'etere ne estrae 60 per 100; ha un colore giallo miele, un sapore acre e produce una viva irritazione alla gola; ha l'odore della resina di scialappa. Lo si adopera in medicina come purgativo o emetico estremamente violento; perchè una o due gocce bastano per determinare forti evacuazioni; è estremamente vescicatorio; queste proprietà sembrano dovute all'acido crotonico che esso contiene, acido oleaginoso che si volatilizza sensibilmente alla temperatura di $+2^{\circ}$, spandendo un odore nauseabondo, che irrita fortemente gli occhi ed il naso, cagiona infiammazioni ed agisce come veleno energico. Si può estrarre questo acido saponificando l'olio che si fa bollire con una lisciva di potassa caustica; poi si decompone il sapone coll'acido tartarico, si filtra e si distilla: si satura il liquido distillato colla barite; si fa evaporare la soluzione salina a siccità e si tratta il sale baritico coll'acido fosforico siropposo in una storta il cui recipiente è circondato da un miscuglio refrigerante.

Olio d'oliva. — L'*olio d'oliva* è il più importante degli olii non essiccativi; lo si estrae dal pericarpo del frutto dell'*olea europea* (1). In commercio se ne trova di parecchie qualità: l'*olio vergine*, che è il più apprezzato per la tavola, si ottiene spremendo a freddo le olive raccolte recentemente; ha un odore gradito e un sapore d'oliva, che non piace a certuni. La polpa che resta dopo questa spremitura, sciolta nell'acqua bollente e compressa di nuovo, dà ancora dell'olio, ma quest'olio, d'una qualità inferiore, diventa facilmente rancido perchè contiene delle parti mucilagginose; nondimeno è preferito all'altro per le tinture in rosso delle Indie. Questa seconda qualità d'olio si adopera anch'essa per la cucina. La polpa che fu spremuta, trattata una seconda volta coll'acqua bollente e spremuta nuovamente, dà una terza qualità d'olio, ma inferiore di molto alla seconda. Le acque che in queste due operazioni defluiscono nello stesso tempo dell'olio, si versano in cisterne dette *inferni;* l'olio che tengono in sospensione si riunisce col tempo alla superficie e si chiama *olio d'inferno*. Queste due ultime qualità non servono che per l'illuminazione, la fabbricazione dei saponi e quella dei panni; per quest'ultimo uso lo si surroga spesso coll'acido oleico, che proviene dalle fabbriche d'acido stearico. Quando l'*olio d'oliva* è puro, ha un sapore dolce, un odore gradito debolissimo; quando non è puro, ha il gusto del frutto. La sua densità è 0,9192 a $+12^{\circ}$. Contiene 28 per 100 di margarina e 72 di oleina; si coagula ad alcuni gradi sopra 0°; quello che fu spremuto a caldo contiene maggior quantità di margarina.

---

(1) Nei paesi ove si coltiva l'olivo, ogni produttore tratta il prodotto del suo raccolto secondo pratiche che un'abitudine tradizionale gli ha rese famigliari, e che variano, in quanto ai particolari, da un paese all'altro. Sgraziatamente queste pratiche sono sovente molto grossolane ed imperfette e da questa circostanza provengono le qualità ed i difetti degli olii dei differenti paesi. Le olive sono mature nel mese di novembre, si colgono un po' prima che lo sieno perfettamente, se si vuol ottenere dell'olio fino che abbia il gusto di oliva. Se si aspetta la maturità completa, si ha un olio buono del pari, ma privo del sapore del frutto. Si colgono colle mani, oppure si abbacchiano con una pertica (fig. 205 a pag. 561); ma, se quest'ultimo metodo è molto spiccio, ha l'inconveniente di ammaccare i frutti, la qual cosa costringe a trattarli immediatamente, senza di che si altererebbero e fornirebbero dell'olio di sapore cattivo.

L'*olio d'oliva* puro è spesso adoperato dagli orologiai, perchè diviene più difficilmente rancido e si condensa meno degli altri olii. Berzelius indica il seguente processo come quello che dà la miglior qualità lubrificante: s'introduce l'olio in una bottiglia con una lama di piombo (la bottiglia dev'essere piena); la si tura e la si espone al sole. L'olio si copre d'uno strato caseoso, che cade a poco a poco in fondo alla bottiglia e perde il suo colore; quando questo strato non aumenta più, si travasa l'olio limpido e senza colore, ed anche lo si filtra.

Olio di mandorle. — L'*olio di mandorle* proviene dalle mandorle dolci, *(amygdalis communis)* o dalle mandorle amare: esso è giallo chiaro, molto fluido, senza odore, d'un sapore gradevole; raffreddato a — 10°, dà 24 per 100 di margarina; si solidifica completamente a — 25°; la sua densità è di 0,918 a + 15°; 100 parti d'alcool ne sciolgono 4 a freddo e quasi 17 all'ebollizione; è solubile in tutte le proporzioni nell'etere. L'*olio di mandorle* non è adoperato che per la farmacia e la profumeria.

Olio di colza. — L'*olio di colza* s'estrae dai semi della *brassica campestris oleifera*. È giallo; la sua densità è di 0,9136; a — 6°,25, si solidifica; serve principalmente per l'illuminazione; i semi ne danno 39 per 100 del loro peso. È un miscuglio di due gliceridi che danno colla saponificazione due acidi grassi particolari: l'uno, l'acido *brassico*, fusibile a + 33°, che nell'alcool cristallizza in lunghi aghi; l'altro, un acido oleico speciale che colla distillazione non dà l'acido sebacico.

Olio di ravizzone. — Quest'olio si estrae dalle sementi dei *brassica napus* e *brassica rapa;* il primo ne dà 33 per 100, il secondo molto meno. L'olio di ravizzone è giallo; ha un odore speciale; a — 3°,75 si rapprende in una massa gialla. La sua densità è di 0,9128; distillato a secco, dà dell'*acroleina*, degli acidi grassi volatili e dei carburi d'idrogeno oleosi. Trattato coll'acido nitrico, dà gli acidi enantilico, caprilico, caproico, valerico, propionico ed acetico, da ultimo una materia nitrogenata speciale. L'olio di ravizzone serve a fabbricare i saponi teneri; s'adopera per l'illuminazione, la follatura delle stoffe di lana, la preparazione dei cuoi.

Olio o burro di cacao. — Il *burro di cacao* si estrae dai semi del *theobroma cacao*, sia spremendo a caldo, sia facendoli bollire coll'acqua: quest'ultimo sistema d'estrazione è inferiore al primo. Il burro di cacao è giallastro; agitandolo con acqua calda, lo si rende quasi senza colore; ha la consistenza del sego, e fonde a + 30°; la sua densità è di 0,91; ha l'odore del cacao. Questo burro diventa rancido molto difficilmente; Berzelius ne cita uno che, dopo diciassette anni di conservazione, non aveva subìto alterazione di sorta. Il burro di cacao non serve che in farmacia; si potrebbe certamente servirsene con vantaggio per le preparazioni di profumeria che devono essere spedite in lontani paesi.

Burro di cocco. — Quest'olio si estrae dal *cocon butyracea*, facendo bollire la polpa interna del cocco con acqua; è giallastro; diviene bianco esponendolo al sole; ha un odore di viola; fonde a + 20°; diviene rancido facilmente. S'adopera come alimento quando è fresco. Se ne fanno dei saponi duri, sopratutto in Inghilterra; serve pure alla fabbricazione delle candele; si potrebbe forse adoperarlo per l'illuminazione.

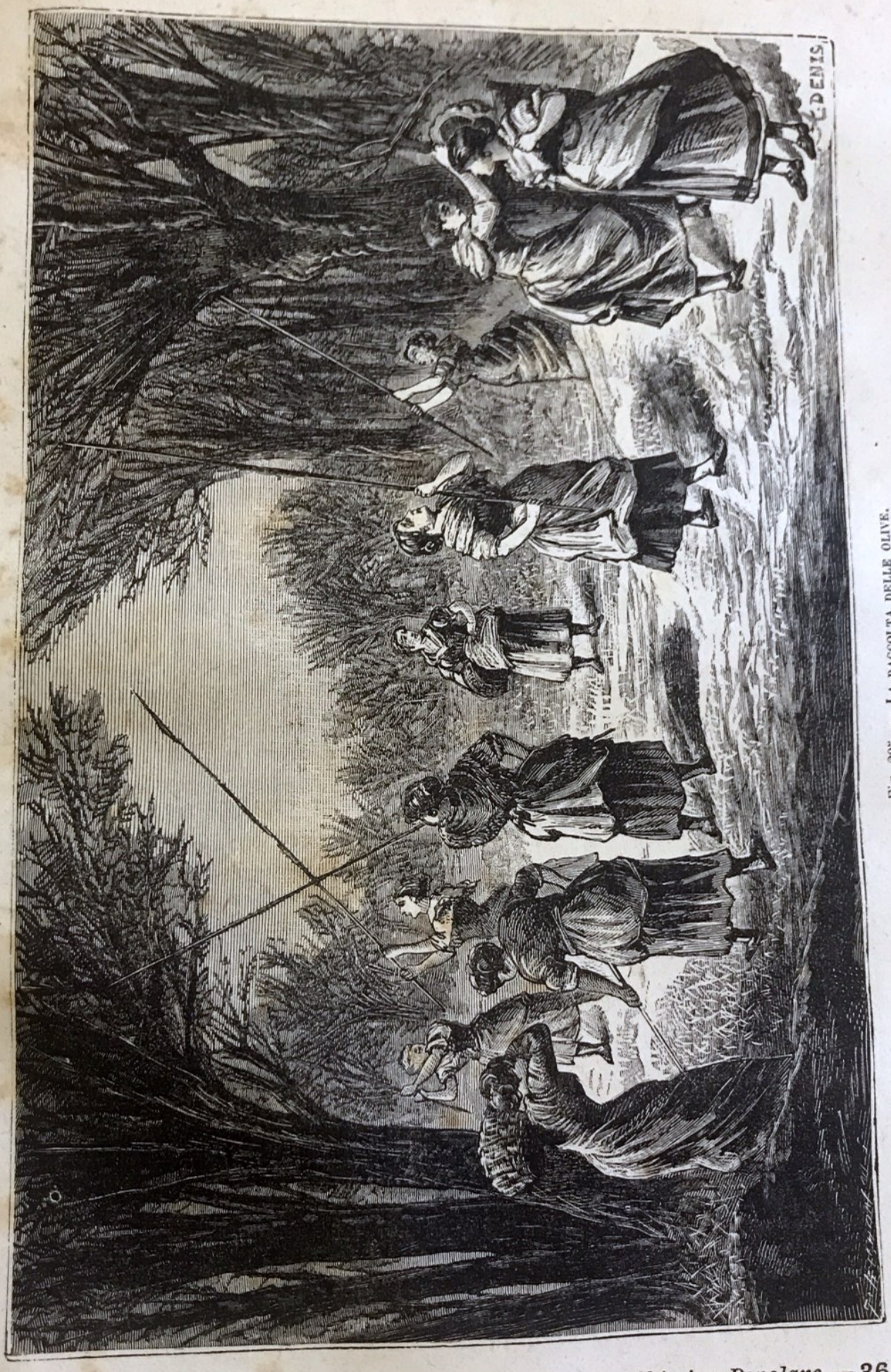


Fig. 205. — La raccolta delle olive.

Burro di moscata. — Quest'olio rassomiglia al sego; lo si estrae dalle noci della *myristica officinalis*, sopratutto in Olanda, d'onde s'esporta sotto forma di focacce quadrate piatte.

Il burro di moscata si scioglie in 4 volte il suo peso d'alcool bollente; questa proprietà permette di riconoscere facilmente una frode spesso praticata e che consiste nel far fondere del sego colla noce moscata in polvere e nel colorare il prodotto con un po' di pasta preparata coi semi dell'oriana; questo miscuglio non si scioglie in 4 parti d'alcool bollente, poichè ce ne vogliono 44 pel sego di montone e 40 pel sego di bue. L'involucro, d'un rosso un po' aranciato che ricopre le noci moscate, e che si chiama *macis*, contiene un olio essenziale d'odore gradito, che fa adoperare questa sostanza nella fabbricazione dei liquori alcoolici; ed inoltre, due olii grassi, di cui l'uno, che è rosso e colora il macis, è solubile nell'alcool, mentre l'altro, che è giallo, non è solubile che nell'etere. Quest'olio complesso distilla a + 316°, senza sensibile alterazione.

Olio di balena. — Gli *olii di balena* in commercio provengono tutti indistintamente dallo strato di lardo che si trova sotto la pelle di diversi cetacei, delle foche, ecc. Questi olii hanno sempre un odore di pesce disgustosissimo. L'olio di balena è nerastro; la sua densità è di 0,927. Raffreddato a 0°, lascia deporre della margarina; si saponifica facilmente e produce dei margarati, degli oleati e dei sali formati dagli acidi odorosi; dà per ultimo 7 per 100 di glicerina. Quest'olio s'adopera per l'illuminazione, per la preparazione dei cuoi e per la fabbricazione dei saponi teneri. Siccome è d'un prezzo meno elevato di quello degli olii di semi, lo si mescola spesso con essi.

Olio di fegato di merluzzo e di fegato di raja. — Da un certo numero d'anni in qua, gli *olii di fegato di merluzzo* e di *fegato di raja* furono usati in medicina per la cura delle affezioni gottose e reumatiche, per quella delle scrofole e principalmente per combattere il rachitismo; è, a quanto pare, il migliore rimedio che sia stato trovato finora per distruggere questa terribile malattia. Si crede che questi olii, adoperati in frizioni sulla pelle, agiscano anche contro l'etisia laringea. Essi contengono oleina, margarina, una piccola quantità d'acido butirico e d'acido acetico liberi, una materia bruna detta *gaduina*, i principii della bile, alcuni sali, come il cloruro, il bromuro e joduro di potassio. Da un litro d'olio di fegato di merluzzo furono estratti 15 centigrammi di joduro di potassio e 18 da 1 litro d'olio di fegato di raja. Il primo è giallo o bruno, d'un odore putrido, d'un sapore disgustoso; la sua densità varia da 0,923 a 0,929: il secondo richiama l'olio di balena; è giallo chiaro; la sua densità è di 0,928. Questi olii si ottengono abbandonando i fegati alla putrefazione, durante la quale l'olio si separa da sè e cola. Quando si scalda l'olio di fegato di merluzzo con acido solforico concentrato, esso spande un odore d'essenza di ruta, e se lo si distilla con acqua, s'ottiene un olio giallastro che ha lo stesso odore e bolle a + 300°.

Olio di piede di bue. — L'olio conosciuto sotto il nome d'*olio di piede di bue* si estrae dai piedi del bue e da quelli del montone; si toglie l'unghia, il pelo; si distaccano le ossa e si fa bollire con acqua, sulla superficie della quale l'olio viene a galla; a 0°, esso lascia deporre un grasso solido che si può separare filtrando. La parte liquida filtrata sopra del nero animale è

incolora; la si adopera per ungere le macchine, i rodigini degli orologi, i congegni d'armi da fuoco; è spesso falsificato. Si trovò in un olio simile, una notevole proporzione d'acido oleico, frode che è facile a scoprirsi; si agita l'olio con una soluzione leggiera e fredda di carbonato di soda puro, che s'impadronisce prontamente dell'acido oleico e lascia l'olio solo.

Sego. — Il sego si estrae dalla sugna del bue e del montone per mezzo dell'acqua, alla quale si aggiunge spesso dell'acido solforico e qualche volta dell'allume. Il sego è composto di stearina, di margarina e d'oleina; quello del bue fonde a + 39°; è solubile in 40 volte il suo peso d'alcool, d'una densità di 0,821 bollente. Il sego di montone fonde ad una temperatura un po' più elevata di quella a cui fonde il sego del bue; non si scioglie che in 44 volte il suo peso d'alcool bollente; offre la stessa composizione di quello del bue, ma contiene una proporzione più forte di stearina. Serve principalmente alla fabbricazione delle candele, a quella dell'acido stearico per fare le candele steariche; si impiega parimente nella fabbricazione dei saponi duri. La materia grassa del midollo del bue, che serve nella profumeria, non liquefa che a + 45°; essa contiene maggior quantità di stearina che il sego.

Grasso di majale. — Questo grasso, che è bianco, è meno solido del sego; contiene stearina, margarina ed oleina; la margarina vi è in maggior quantità e la stearina vi è meno abbondante che nei grassi di bue e di montone; l'oleina vi si trova pure in proporzione maggiore; la sua densità è di 0,938. Quando il grasso del majale è fuso, si coagula a + 30°. Si scioglie in 36 volte il suo peso d'alcool bollente.

Grasso umano. — Il grasso umano contiene principalmente della margarina e pochissima oleina. Secondo Chevreul, esso contiene inoltre una materia gialla, amara, che ha l'odore ed il sapore della bile. Secondo Geintz, alla saponificazione dà l'acido margarico, un po' d'acido palmitico ed acido stearico, pochissimo acido oleico, una leggerissima quantità di un acido volabile e della glicerina. Secondo lo stesso chimico, il grasso umano conservato in un vaso mal turato si trasforma in acidi grassi ed in glicerina, scindendosi i diversi gliceridi di cui è composto. (Barruel.)

Candele steariche. — I rami di diversi alberi resinosi, vale a dire le *torcie*, furono il primo mezzo impiegato dall'uomo per illuminarsi. Ed anche in oggi alcune popolazioni selvagge non conoscono altro modo di procurarsi la luce. Nell'antichità, l'olio e la cera surrogarono quel sistema primitivo di illuminazione. I popoli indiani, gli Egizii e gli Ebrei fecero uso di lampade che servivano per la combustione dell'olio. Si possiedono esemplari di un cospicuo numero di forme svariate di lampade provenienti dagli Egizii, dai Romani e dai Greci: tutti quegli apparecchi sono basati sul medesimo principio, la combustione dell'olio per mezzo di un lucignolo di cotone immerso in quel liquido, che saliva lungo il lucignolo per effetto della *capillarità*.

Le *candele di cera*, o *ceri* risalgono alla antichità più remota; gli Indiani, i Giapponesi ed i Chinesi ne facevano uso. Questi ultimi, che sapevano estrarre una materia grassa concreta dai semi dell'euforbia arborescente, *croton sebiferum* od *albero da sego*, si servivano di questa materia grassa chiarificata per fabbricare delle candele; ma, siccome esse non avrebbero potuto conservare le loro forme durante l'estate, le involgevano con un piccolo strate-

rello di cera d'alveare ordinariamente colorata in giallo, rosso, verde o celeste. I mercanti che contornano con una pellicola di liquido stearico il sego od il grasso gittati nelle forme, che vendono poi impunemente sotto il nome di *candele steariche*, sono tardi plagiari degli industriali chinesi.

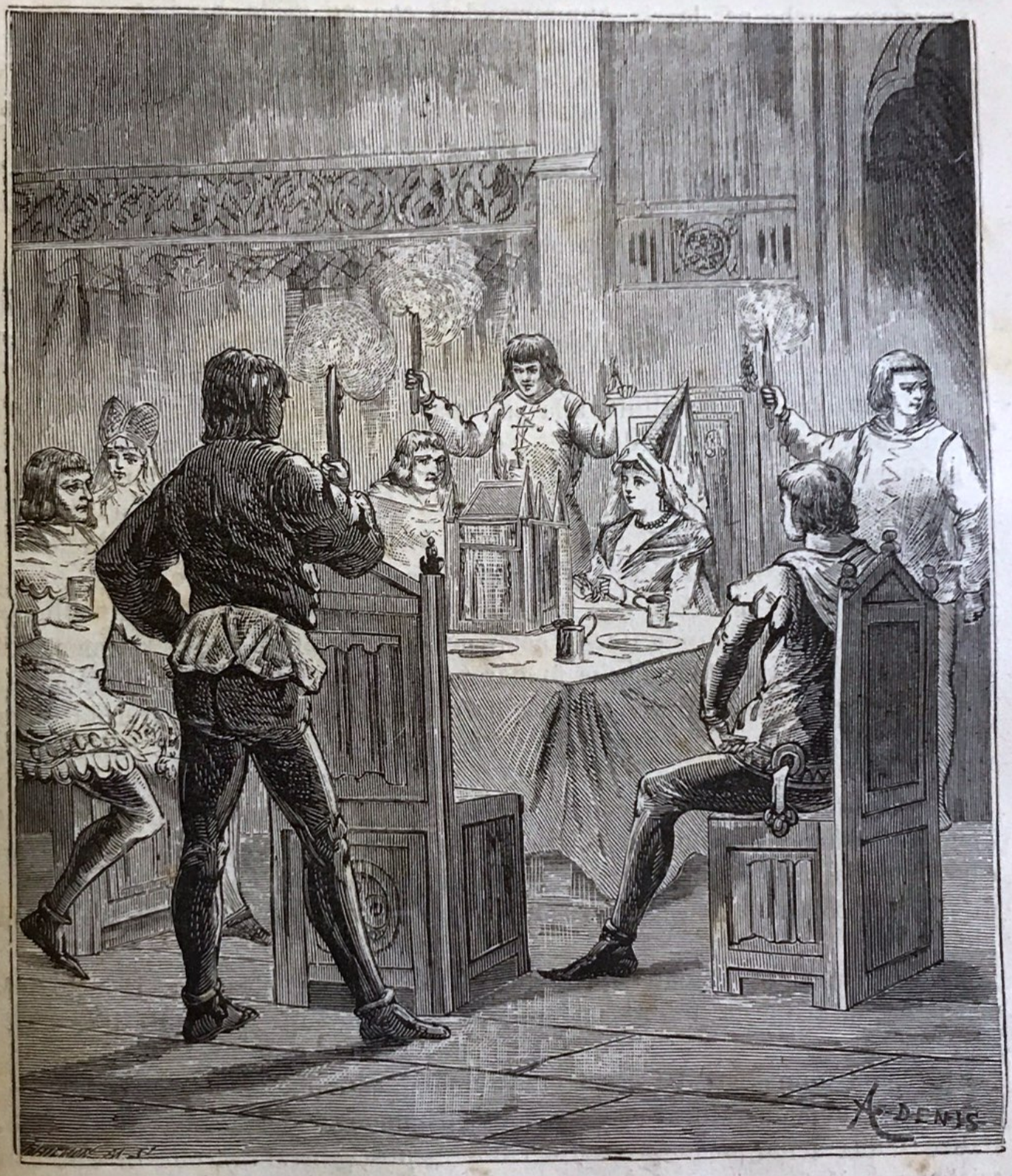


Fig. 206. — Per lungo tempo si impiegarono candele portate dai servi.

In Grecia si fabbricavano ceri per mezzo di giunchi in mazzo coperti con uno strato di cera; e si accendevano quei ceri intorno ai cadaveri che esponevansi nel vestibolo delle abitazioni prima dell'inumazione o della cremazione. I Romani ed i Greci usavano pure tal sorta di luminaria. Il nome di

cero vien dal latino *cerceus;* la denominazione di *bugia* (1) compare per la prima volta in un'ordinanza di Filippo il Bello, nel 1313, colla quale si proibiva di mescolare il sego alla cera; ma le candele di sego erano già da lungo tempo in uso. Sino dal 1061, gli artieri che la fabbricavano erano riuniti in confraternita, almeno a Parigi; la loro merce si vendeva in bottega, ma si spacciava anche per le vie, annunziandola con un grido speciale.

Per illuminare le ampie sale dei castelli durante le feste, per lungo tempo si impiegarono *candele* portate dai servi. Quest'uso esisteva nel V e nel VI secolo. Benchè, in seguito, i candelieri fossero divenuti comunissimi, i grandi seguitarono ad illuminare a quel modo i loro convitati; per essi quella era un'occasione di far pompa di numeroso servidorame. Sotto il regno di Carlo V, quest'uso vigeva specialmente presso il conte di Foix, il più magnifico signore di quei tempi (fig. 206 a pag. 565).

Fu solo intorno al 1831 che in Francia, e ben presto in tutta l'Europa, si incominciò a far uso della *candela stearica.* Questo nuovo prodotto, ideato da prima per servire all'illuminazione delle sale, divenne di uso generale nelle famiglie, non appena si incominciò a fabbricarlo a buon mercato. La candela stearica si è sostituita alla candela di cera, che rimase addetta quasi esclusivamente al servizio del culto, ed anche alla candela di sego, il cui uso è sì ingrato e si conserva soltanto mercè il suo prezzo bassissimo.

La prima idea di questa industria affatto francese appartiene a Chevreul ed a Gay-Lussac, che il 5 gennajo 1825, presero un brevetto d'invenzione per l'impiego degli *acidi stearico e margarico* nell' illuminazione. Ma, come dicemmo, fu solo nel 1831 che il problema abbastanza difficile di ottenere economicamente in grande questi acidi grassi concreti fu industrialmente risolto da de Milly e Motard, che fondarono la prima fabbrica di candele steariche, a Parigi, nelle vicinanze della barriera della Stella; da questa circostanza venne il nome di *candele steariche della stella,* conosciute nell'Europa intiera.

Dopo quell'epoca furono scoperti numerosi perfezionamenti, nuovi metodi di fabbricazione, e l'industria stearica prese un immenso sviluppo in Francia e nel mondo intiero; ogni grande centro di popolazione ebbe delle fabbriche di candele steariche, ed oggi se ne incontrano nei punti più remoti del globo.

Vi sono parecchi sistemi di fabbricare la candela stearica. Il principio che presiede a questa fabbricazione è conosciuto sotto il nome di *saponificazione.*

I principii immediati dei corpi grassi neutri, essendo *eteri composti,* si scindono ad una temperatura elevata sotto l'influenza dell' acqua, in due sostanze: l'una acido *(acido grasso)* e l'altra neutra *(glicerina),* che in essi non esistevano già formate, ma che per apparire non avevano bisogno che di fissare gli elementi all'acqua. La separazione avviene ad una temperatura meno

---

(1) La voce *bugia* deriva precisamente dal seguente fatto, che nel secolo XVII la città di Bugiah in Africa, forniva all'Europa gran parte della cera colla quale si facevano le candele. Il vocabolo è rimasto nella lingua francese, ma in italiano ha perduto quasi del tutto il senso primitivo di candela e non significa più che un lucernino d'argento o d'ottone. (DELATRE.)

elevata quando si fa intervenire una base energica capace di unirsi all'acido, od un acido forte, come sarebbe l'acido solforico, che colla glicerina forma l'*acido solfoglicerico*. Da ciò tre metodi differenti per produrre questa *saponificazione*, questa scissione dei corpi grassi in acidi grassi e glicerina.

1.° *Metodo per via umida o per saponificazione calcare.* — È il metodo più antico, quello che fu ideato da Milly e Motard.

Ecco come si opera:

In una tina di legno leggermente conica *AA* (fig. 207), della capacità di 2300 litri circa, si introducono 500 chilogrammi di sego di bue o di montone, con 1000 litri d'acqua; si scalda mediante un tubo circolare *e* posto nel fondo della tina e che lancia del vapore da una moltitudine di orifizii. Quando il sego è fuso, si aggiungono a poco a poco 75 chilogrammi di calce bene stemperata e si lascia alla combinazione il tempo di effettuarsi, avendo cura tuttavia d'agitare fortemente la massa.

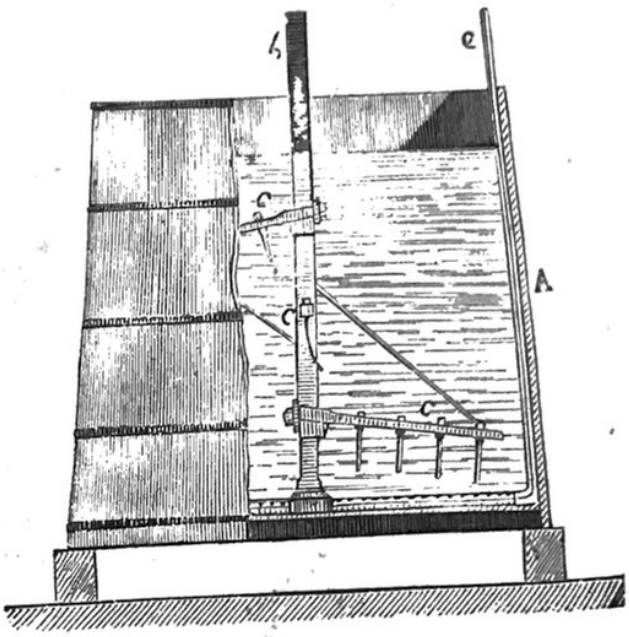


Fig. 207. — TINA PER LA SAPONIFICAZIONE CALCARE.

Quest'agitazione è prodotta da un albero di ferro *b*, che porta parecchie braccia *c*, *c*, *c* armate di denti; esso riceve il movimento da un ingranaggio comunicante colla macchina a vapore. In capo a sei od otto ore, la saponificazione è operata. Si estrae la parte liquida che trascina seco la glicerina in soluzione, e si levano dalla tina lo stearato, il margarato e l'oleato di calce sotto forma di sapone durissimo.

Dopo di aver fatto a pezzi questo sapone, lo si porta in una tina di legno foderata di piombo, contenente da 135 a 140 chilogrammi d'acido solforico a 66° allungato di 20 volte il suo volume d'acqua. In questa tina si fa giungere del vapore; l'acido solforico s'impadronisce della calce per formare del solfato di calce e mette in libertà gli acidi grassi. Scorse tre ore, si lascia riposare la massa; gli acidi grassi vengono a galla sul liquido, il solfato di calce precipita in fondo alla tina; si estraggono i primi mediante un robinetto posto sopra al deposito e si fanno cadere in una tina di legno scaldata a vapore, dove le ultime traccie di calce vengono tolte mediante una soluzione a 20° d'acido solforico. Si fa una seconda lavatura nell'acqua pura; gli acidi così purificati si fanno passare in cassettine di latta, dove, raffreddandosi, pigliano la forma di pani giallastri.

Questi pani, del peso di 2 chilogrammi, vengono divisi meccanicamente mediante un coltello; la raschiatura è avvolta in strati sottili in una saja e sottomessa all'azione progressiva di un buon torchio idraulico verticale, che espelle una gran parte dell'acido oleico liquido, semplicemente interposta fra i cristalli dei due acidi solidi stearico e margarico.

Per scacciare le ultime porzioni di questo acido oleico, che è colorato da

parecchie sostanze eterogenee che tiene in soluzione, si è obbligati di ricorrere ad una nuova pressione, sotto un poderoso torchio idraulico, disposto orizzontalmente e nel quale i pani d'acidi grassi vengono collocati verticalmente in sacchi di crine separati gli uni dagli altri da placche di ferro vuote, scaldate fino a 40° mediante una corrente di vapore.

Gli acidi solidi che restano dopo queste due pressioni sono duri, fragili, di una grande bianchezza; essi costituiscono i 45 centesimi di sego adoperato. La raffinatura che si fa loro subire per averli assolutamente puri consiste nel fonderli sopra acqua acidulata con acido solforico, a lavarli a due o tre riprese coll'acqua bollente, ed a chiarificarli con albume d'uovo stemperato nell'acqua acidulata con acido ossalico, finalmente a lavarli una o due volte nell'acqua calda; dopo averli lasciati riposare, si tolgono e si mettono nelle forme. Si ottengono così dei pani bianchissimi, che si spediscono ai fabbricatori stabiliti nelle città; ai quali altro non rimane da fare che convertirli in candele.

Quest'ultima operazione differisce poco dal getto delle altre candele. Gli acidi in pane sono dapprima liquefatti, alla minima temperatura possibile, in una caldaja a doppio fondo rivestita d'argento e scaldata a vapore. Solitamente si aggiunge loro dal 3 a 5 per 100 di cera, che rende più confusa la cristallizzazione ed impedisce alle candele ed agli stalattiti che si formano sopra di esse, d'essere troppo friabili. Si agita continuamente, e quando gli acidi sono sul punto di solidificarsi, si colano in forme di ferro stagnato leggermente riscaldate, provvedute nel centro di un lucignolo teso opportunamente. Queste forme sono solitamente riunite e disposte in numero di ventiquattro o trenta, in un imbuto comune, che si tuffa in una cassa dove si fa giungere il vapore.

Operando in questa guisa ne risulta una specie di pasta liquida, che si congela nelle forme con rapidità bastante perchè assuma una tessitura confusa, a grana fina e senza effetto di cristallizzazione.

I lucignoli che servono per le candele stearíche son intrecciati a tre capi, disposizione ingegnosa imaginata, nel 1826, da Cambacérès, e che evita la necessità di smoccolare continuamente; perchè, grazie a questo intrecciamento, il lucignolo, mano mano che la candela abbrucia, si volta e si curva leggermente dallo stesso lato, di modo che la sua estremità trovandosi in contatto coll'aria esterna, non possono più formarvisi quei residui di carbone che sono la causa dell'abbassamento di luce nelle candele di sego e nelle stearíche di qualità inferiore.

Questa precauzione di intrecciare i lucignoli non basta, perchè le materie minerali che gli acidi grassi meglio lavati trattengono sempre, ingorgherebbero i fili e diminuirebbero la loro capillarità, se non si prendesse la precauzione di tuffarli in acqua contenente $^1/_{1000}$ d'acido solforico ed $^1/_{200}$ d'acido borico. Questo, di mano in mano che la combustione si compie, forma colla calce e le ceneri del lucignolo, un vetro fusibile che, sotto forma di gocciolina o di perla, si porta continuamente verso l'estremità dello stoppino. Questo perfezionamento appartiene a Milly.

Le candele si rendono bianche coll'esporle alla luce ed alla rugiada; si levigano immergendole in una leggera soluzione di carbonato di soda e fa-

cendole passare sotto cilindri rivestiti di panno che, col loro movimento di va e vieni, girando sui loro assi, le espongono a replicate frizioni.

2.° *Metodo per via secca o per saponificazione solforica e distillazione.* — Questo metodo, che riposa sopra dati scientifici emessi isolatamente da

Fig. 208. — PER FABBRICARE I SAPONI, SI FAN BOLLIRE LE MATERIE GRASSE IN GRANDI CALDAJE.

Chevreul, Frémy e Dubrunfaut, non è usufruito in modo regolare che dal 1844, epoca nella quale quattro chimici inglesi e particolarmente Wilson, poi in Francia Mase e Tribouillet, seppero combinarne industrialmente le varie fasi. Il suo maggiore vantaggio si è quello di essere applicabile a tutte le materie grasse, di qualunque qualità esse siano, e delle quali non si po-

trebbe ritrarre alcun profitto col metodo di saponificazione calcare. Si adoperano principalmente gli olii di palma, di cocco, di cotone, i grassi comuni, come: *grassi di Reims* e *di Tourcoing*, estratti dalle acque saponacee, *grassi di ossa, grassi verdi, grassi detti di minugia, residui e depositi d'olio d'oliva, di merluzzo, di balena*, ecc.

Il nuovo processo riposa sopra il seguente principio, che l'acido solforico concentrato, messo in presenza dei corpi grassi, ne determina la saponificazione, vale a dire che converte i principii neutri di quei corpi in acidi grassi ed in glicerina, assolutamente come lo fa la calce; con questa differenza per altro che gli acidi grassi e la glicerina procreati formano coll'acido solforico degli acidi doppi o complessi, che si indicano sotto i nomi di acidi *solfostearico, solfomargarico, solfoleico, solfopalmitico, solfoglicerico.*

Questi composti sono solubili nell'acqua fredda; ma sono decomposti dall'acqua bollente, che scioglie l'acido solforico e la glicerina e lascia venire a galla gli acidi stearico, margarico, oleico, palmitico.

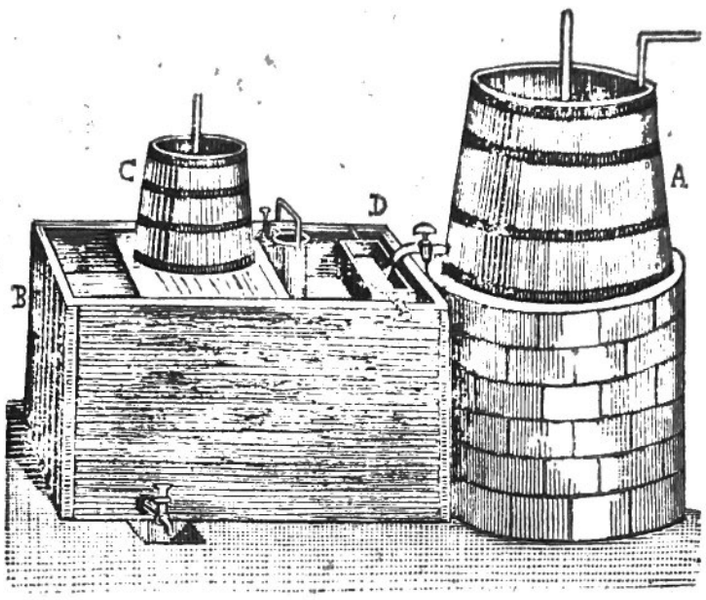


Fig. 209.
SAPONIFICAZIONE SOLFORICA PER FRAZIONAMENTO.

Varii sono i metodi per ottenere in grandi proporzioni una sì strana metamorfosi. Il più vantaggioso è quello fatto adottare da Knab in molte officine, sotto il nome di *metodo per frazionamento*. Ecco in cosa consiste:

I corpi grassi sono versati in un vasto recipiente di mattoni, sormontato da un'alzata di legno piombato *A* (fig. 209), nel centro della quale esiste un serpentino di vapore che mantiene una temperatura di 90°. Presso a questa sta una gran tina *B* detta *tina da decomporre*, riempita per un terzo di acqua portata a 100° da un getto di vapore. Sopra questa tina è collocato un serbatojo *C*, pieno d'acido solforico, mantenuto a 90° da un serpentino di vapore, e ad una estremità una cassa oblunga *D*, foderata di piombo, che può oscillare in guisa da versare il suo contenuto nella vasca. Un operajo fa colare nella cassa, per mezzo di un robinetto *r*, 50 chilogrammi di materia grassa liquefatta, poi versa sopra di quella 15 chilogrammi d'acido solforico proveniente dal serbatojo *C;* esso agita fortemente il miscuglio per mezzo di un rastrello, e, dopo un minuto o due di contatto, quando il liquido incomincia a diventar nero, indizio che gli acidi solfograssi sono già formati, vuota la cassa nella vasca da decomporre e ricomincia a formare una nuova mescolanza.

L'acqua bollente opera immediatamente la decomposizione degli acidi complessi; l'acido solfoglicerico e l'acido solforico, messi in libertà, si sciolgono nell'acqua, mentre gli acidi grassi vengono a galla. Si decantano gli acidi grassi da una parte ed il liquido solforico dall'altra per mezzo di robinetti opportunamente disposti. Il liquido solforico viene diretto in una vasta ci-

sterna ove, dopo un riposo, le ultime porzioni di acidi grassi, rimasti in sospensione salgono alla superficie e possono essere riunite a quelle che furono prima decantati.

Codesti acidi, colorati fortemente in nero, vengono lavati tre volte nell'acqua calda. Si sottopongono alla distillazione sotto l'influenza del vapore surriscaldato, sia in un lambicco di ghisa, di forma lenticolare, capace di ricevere da 1000 a 1500 chilogrammi di materia, sia in una specie di campana di ferro fuso tuffata in un bagno di piombo mantenuto fra 328° a 330°, e nel quale si lascia sgorgare un filetto di acidi grassi, sia in un'ampia storta di rame o di ghisa, adagiata sopra una solida costruzione in muratura, come vedesi nella figura 210. Del resto, qualunque sia la forma dell'apparecchio, si fanno attraversare gli acidi da un getto di vapore surriscaldato a 350° o 380°, che li vaporizza e li trascina seco rapidamente. L'operazione dura dodici ore.

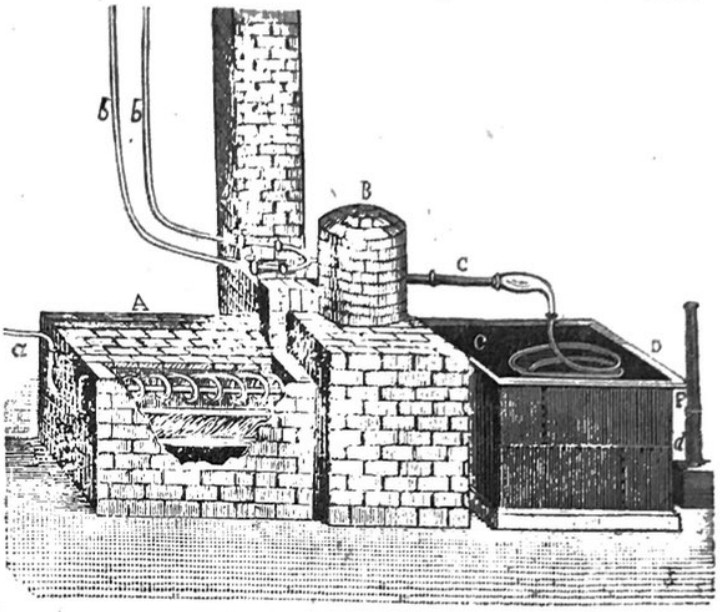


Fig. 210. — DISTILLAZIONE DEGLI ACIDI GRASSI.

In *A* trovasi il fornello nell'interno del quale si colloca un serpentino di ferro destinata a surriscaldare il vapore che entra pel tubo *a*, provenendo da un generatore: questo vapore arriva nella storta *B*, situata fuori del fornello, lungo un tubo che termina a pomo d'inaffiatojo e che pesca quasi sul fondo della storta, la quale fu riempita per tre quarti della sua capacità di acidi grassi fusi col mezzo dei tubi *b*, *b* in comunicazione con un serbatojo superiore. Il tubo *C*, che è adattato al collo della storta, collega questa ad un serpentino di ferro *c*, circondato d'acqua, situato in una cassa di lamiera *D*. I prodotti della distillazione, acqua ed acidi grassi, si riuniscono in un recipiente *d*, sormontato da un lungo tubo metallico *F*, che porta al di fuori i gas ed i vapori combustibili.

I prodotti distillati, opportunamente raffreddati, sono sottoposti ad una pressione a freddo e ad una pressione a caldo, quando si vogliono fabbricare candele di prima qualità, le quali sono sempre un po' meno solide e più fusibili di quelle che provengono dalla saponificazione calcare.

Per fabbricare certe candele, dette *composite*, non si sottopongono gli acidi grassi distillati ad alcuna pressione, sopratutto quando si opera sopra l'olio di palma, che non fornisce che pochissimo acido grasso liquido.

In Inghilterra, si aggiunge agli acidi compressi del medesimo olio il prodotto solido ottenuto colla compressione dell'olio di cocco. Queste candele bruciano senza che ci sia bisogno di smoccolarle, ma sono meno consistenti e più fusibili delle candele di prima qualità. Qualche volta, si dà loro un

aspetto più gradevole e si rendono più secche al tatto, rivestendole di un sottile strato d'acido compresso d'olio di palma. A tal uopo, si riempiono le forme con quest'acido e si vuotano quasi subito dopo; le loro pareti si coprono così d'acido grasso, ed è in questo inviluppo che si cola la composizione delle candele.

La saponificazione calcare del miglior sego produce al massimo 47 per 100 d'acidi concreti. La saponificazione acida dello stesso sego fornisce in media 62 per 100; vi ha dunque un aumento di prodotti eguale al 15 per 100. Negli acidi grassi così prodotti, non c'entra più acido stearico, come nel primo caso; non c'entrano che acidi margarico ed elaidico. Le candele che si fabbricano con queste materie dovrebbero dirsi *candele margariche*.

L'acido solido dell'olio di palma è speciale; lo si chiama *palmitico*: si liquefa a + 58°.

Le buone *candele della stella*, o *candele stearíche*, si fondono a + 55°,5.

Le *candele palmitiche* si fondono a 51°,3.

E le *candele margariche composite*, fra 40° e 44°.

Le buone candele devono essere dure, sonore, bianche, leggermente diafane, prive di odore e non devono lordare di grasso nè la carta che le involge nè le dita che le toccano.

Si vendono in pacchi da mezzo chilogrammo; involte in carta di seta, poi in una carta grossa e bianca, sulla quale ordinariamente è impressa la marca della fabbrica. I pacchi ne contengono 5 od 8.

Le candele da 5 al pacco sono le più comunemente usate per l'illuminazione ordinaria, vale a dire pei candelabri, candelieri, bracciali da caminetto, ecc. Quelle da 8 al pacco, grosse come le altre ma più corte, sono più particolarmente destinate ai piccoli candelieri portatili, ed a quelli che sono fissati ai pianoforti od ai leggii dei suonatori.

Dal 1866 a questa parte furono introdotte parecchie innovazioni nei metodi di fabbricazione in un certo numero di officine. Noi diremo qualche cosa in proposito.

1.° *Saponificazione col cloruro di zinco.* — Krafft e Tessié du Mottay riconobbero che il cloruro di zinco anidro, scaldato fra 150° e 200°, in presenza dei corpi grassi neutri, ne opera la saponificazione nel modo stesso dell'acido solforico.

In fatti, se si lava parecchie volte coll'acqua calda, e meglio ancora con acqua resa acidula con acido cloridrico, il prodotto della reazione, e se lo si assoggetta alla distillazione sotto l'influenza del vapore d'acqua surriscaldato, si ottengono degli acidi grassi identici a quelli che fornisce la saponificazione solforica; 8 a 12 per 100 di cloruro di zinco bastano per acidificare i corpi grassi; e siccome questo sale resta intatto nelle acque che servono per la lavatura, può, per così dire, essere adoperato indefinitamente per la medesima trasformazione.

Si comprende quindi senza fatica quali sieno i vantaggi che provengono da questa sostituzione del cloruro di zinco all'acido solforico, nei paesi ove questo non viene fabbricato, ed ove, per conseguenza, il suo trasporto, sempre accompagnato da pericoli, ne eleva notevolmente il prezzo.

2.° *Saponificazione per mezzo dell'acido solforico senza distillazione.* — Il

signor Milly è pervenuto a rendere pratico un metodo indicato nel 1855 da Frémy il quale studiavasi di evitare la distillazione degli acidi grassi ottenuti colla saponificazione solforica. Questo abile e valente industriale scalda i corpi grassi a 118° o 120° e li fa poscia colare in una zangola di ghisa ove

Fig. 211. — Si rende la pelle adatta alla fabbricazione delle calzature.

si introduce 6 per 100 di acido solforico a 66°. Il contatto, favorito dal rimescolamento, resta mantenuto per due minuti. Il miscuglio viene in seguito diretto in una vasca contenente dell'acqua in ebollizione. Gli acidi grassi vengono lavati in guisa che non conservano più la minima traccia d'acido solforico; vengono in seguito foggiati in pani nel modo ordinario, indi com-

pressi a freddo e a caldo. Una seconda pressione a caldo procura dei pani di una bianchezza risplendente. Le candele che si ottengono possiedono tutte le qualità di quelle che fornisce la saponificazione calcare.

3.° *Saponificazione idrica in vasi chiusi.* — Frémy ha riconosciuto che assoggettando i corpi grassi all'azione del vapore compresso sino a 14 atmosfere, se ne determina la saponificazione. Questo sistema, indicato col titolo di *processo Renner*, inventore degli apparecchi destinati a metterlo in pratica, è impiantato ad Elbeuf, presso i signori Perré e figli e dà eccellenti prodotti in acido stearico e glicerina: con esso si fa un'economia totale di calce e di acido solforico; quest'ultimo non diventa necessario che per le lavature, le quali si praticano precisamente come dopo la saponificazione calcare.

4.° *Saponificazione calcare in vasi chiusi.* — Finalmente presso i signori Viallon e Gémier, di Lione, si saponifica il sego in caldaje autoclave, sotto una pressione di 5 atmosfere, non impiegando che 11 per 100 di calce in luogo di 14. Si ottengono prodotti di qualità perfettissima così in acido stearico che in acido oleico ed in glicerina.

La saponificazione in vasi chiusi, con o senza calce, è destinata a surrogare la saponificazione all'aria libera, in ragione della economia e della bontà dei prodotti.

Saponi. — Si dà il nome di *saponi* a tutte le combinazioni di acidi grassi con le basi metalliche, alcaline o no; le prime danno saponi solubili, le altre saponi insolubili che furono proposti per colorare, poichè possiedono i medesimi colori che gli altri sali di quelle basi. Ma i saponi propriamente detti sono i saponi a base di soda, o *saponi duri*, ed i saponi a base di potassa o *saponi teneri.*

Per fabbricare i saponi, si fanno bollire in ampie caldaje (fig. 208 a pag. 569) le materie grasse con liscive di potassa o di soda caustica. La lisciva di cui si fa uso per incominciare essendo debole, vi si aggiunge parecchie volte una lisciva più forte; e si favorisce la combinazione rimescolando continuamente.

La prima combinazione è una specie di emulsione, formata da un sapone contenente un eccesso di acido grasso, che la lisciva forte che si aggiunge di poi satura progressivamente. Quando la saponificazione è compiuta, si aggiunge una lisciva di sali eterogenei, come sarebbe il sale marino, per separare il sapone che essa non scioglie: si fa scolare il liquido acquoso contenente in soluzione la glicerina, i sali che hanno operato la separazione del sapone e l'eccesso d'alcali; al liquido estratto si sostituisce una lisciva più forte, e si fa bollire sino a che essa abbia acquistato una densità di 1, 2. Allora, dopo aver lasciato riposare, si toglie via il sapone che galleggia, e lo si gitta in forme nelle quali si solidifica. Questi saponi duri si fanno con olio d'oliva, olio di palma, sego, ecc. Il *sapone* è tanto più duro quanto più elevata è la temperatura di fusione della materia grassa.

Si fabbricano due qualità di saponi duri; il *sapone bianco* ed il *sapone marmorizzato;* il primo può contenere grandissima quantità d'acqua; il secondo deve il suo aspetto marmorizzato a dei saponi insolubili di allumina e di ferro, e non può contenere più del 30 per 100 di acqua. D'altra parte

si trasformano agevolmente i saponi marmorizzati, che in certe circostanze non potrebbero servire, in saponi bianchi.

Codesta trasformazione si opera stemperando a poco a poco il sapone marmorizzato con una lisciva debole a calore moderato; si lascia riposare nella caldaja coperta: i saponi insolubili, più pesanti, vanno in fondo; il sapone bianco viene alla superficie, e lo si gitta nelle forme.

Nel Belgio e nel settentrione della Francia si fabbricano *saponi teneri* cogli olii di colza, di papavero, di canape, ecc., facendoli bollire con una lisciva di potassa caustica. Quando l'operazione è giunta al suo termine, il sapone è trasparente; si evapora, allo scopo di impartirgli la consistenza opportuna, poi lo si cola nei barili. In questa operazione non è possibile di far colare la porzione di lisciva eccedente. Questo sapone si tinge sempre in verde od in nero, sia coll'indaco, sia con solfato di ferro o di rame, e noce di galla o legno di campeccio.

I saponi da teletta si fabbricano come i saponi comuni, ma con materie più pure; devono essere neutri al massimo possibile.

Un buon sapone deve sciogliersi nell'alcool senza dare più di 1 per 100 di residuo. Se lascia un residuo notevole vuol dire che il sapone fu adulterato, generalmente con creta, sabbia, talco, solfato di barite o fecula. Per dosare gli acidi grassi contenuti da un sapone, si mettono 10 grammi di sapone coll'acqua distillata in una capsula; riscaldando, si saturano a poco a poco gli alcali con acido solforico allungato sino a che il liquore resti acido. Gli acidi grassi vengono a galla; si aggiungono allora 10 grammi di acido stearico secco, e, dopo alcuni minuti di ebollizione, si lascia raffreddare. Gli acidi grassi si solidificano, si decanta il liquido, si essiccano gli acidi grassi a 110° e si pesa.

Per dosare gli alcali, si sciolgono 10 grammi di sapone e si decompone coll'acido solforico titolato come negli assaggi alcalimetrici ordinari.

Composizione dei saponi.	Acidi grassi.	Alcali.	Acqua.
Sapone marmorizzato di Marsiglia	60 a 64	6,0	35 a 50
Sapone bianco di Marsiglia	50,0	4,5	45,5
Sapone mezzocolore di Elbeuf	67,7	7,3	26,5
Sapone verde di Picardia	41,8	9,0	58,0

CAPITOLO VI.

Glucosii, Saccarosii, Tannino, Concia delle pelli, Inchiostro, Zucchero, Miele, Oppio, Tabacco.

Glucosii, levulosio, sorbina, inosite (1), **saccarosii.** — I *glucosii*, gli *zuccheri*, le materie amilacee erano altra volta distinte colla denominazione di *idrati di carbone*. In fatti, il numero degli equivalenti di idrogeno vi è doppio di quello dell'ossigeno; questi corpi rappresentano parecchi equivalenti d'acqua uniti a parecchi equivalenti di carbonio: $C^6H^{12}O^6$, *glucosio*; $C^{12}H^{22}O^{11}$, zucchero di canna, ecc. Tutti i glucosii sono neutri; tutti agiscono sulla luce polarizzata e fanno deviare a destra od a sinistra il piano di polarizzazione. Tutti questi corpi sono o *aldeidi di alcool esatomici*, o prodotti di condensazione di queste aldeidi; perciò funzionano come *alcool poliatomici*.

Sotto il nome di *glucosii*, si comprende un certo numero di sostanze zuccherine ($C^6H^{12}O^6$), che possiedono un complesso di proprietà comuni. Questi corpi fermentano direttamente in presenza del lievito di birra; sono rapidamente alterati dagli alcali; riducono i sali di rame in presenza della potassa. I principali corpi di questa serie sono il *glucosio* propriamente detto o zucchero d'uva; il *levulosio*, o zucchero incristallizzabile delle frutta, ed il *galattosio* proveniente dallo zucchero di latte.

Il *glucosio* comune rimane nelle frutta, mescolato al suo isomero il *levulosio*; lo si trova nell'orina dei diabetici ed in alcuni altri liquidi dell'economia animale, quali il sangue, la linfa, l'uovo di gallina, nel fegato. Quando lo zucchero di canna è assoggettato all'ebollizione cogli acidi allungati, si trasforma in una materia zuccherina che è un miscuglio di *glucosio* e di *levulosio* e che si chiama *zucchero invertito*; questo zucchero esiste nel miele e nelle frutta.

Il *glucosio* si produce nell'azione dell'acido solforico allungato sull'amido e sulla cellulosa. Buon numero di sostanze cristallizzate, come sarebbero la *salicina*, l'*amigdalina*, la *florizina*, l'*esculina*, l'*arbutina*, la *saponina* (2), assimilandosi gli elementi dell'acqua si scindono e forniscono, fra gli altri pro-

---

(1) La *sorbina* si trova nelle sorbe e si presenta in cristalli voluminosi di sapore dolciastro. L'*inosile* o *faseomannite* si trova in molti organi animali, specialmente nei muscoli cardiaci e nel tessuto polmonare ed anche in diverse piante e sopratutto nei fagiuoli immaturi, da cui si può estrarre mediante la macerazione con acqua e la successiva precipitazione con alcool dall'estratto acquoso. (GABBA.)

(2) La *salicina* si rinviene nel salice nel pioppo ed anche nella secrezione della glandola del castoro; l'*amigdalina* si trova nelle mandorle amare ed in altri semi; la *florizina* è contenuta nella corteccia di molte piante da frutto (pero, melo); l'*esculina* nella corteccia d'ippocastano, l'*arbutina* nelle foglie dell'*arbutus uva ursi*, la *saponina* nella radice della *saponaria officinalis*.

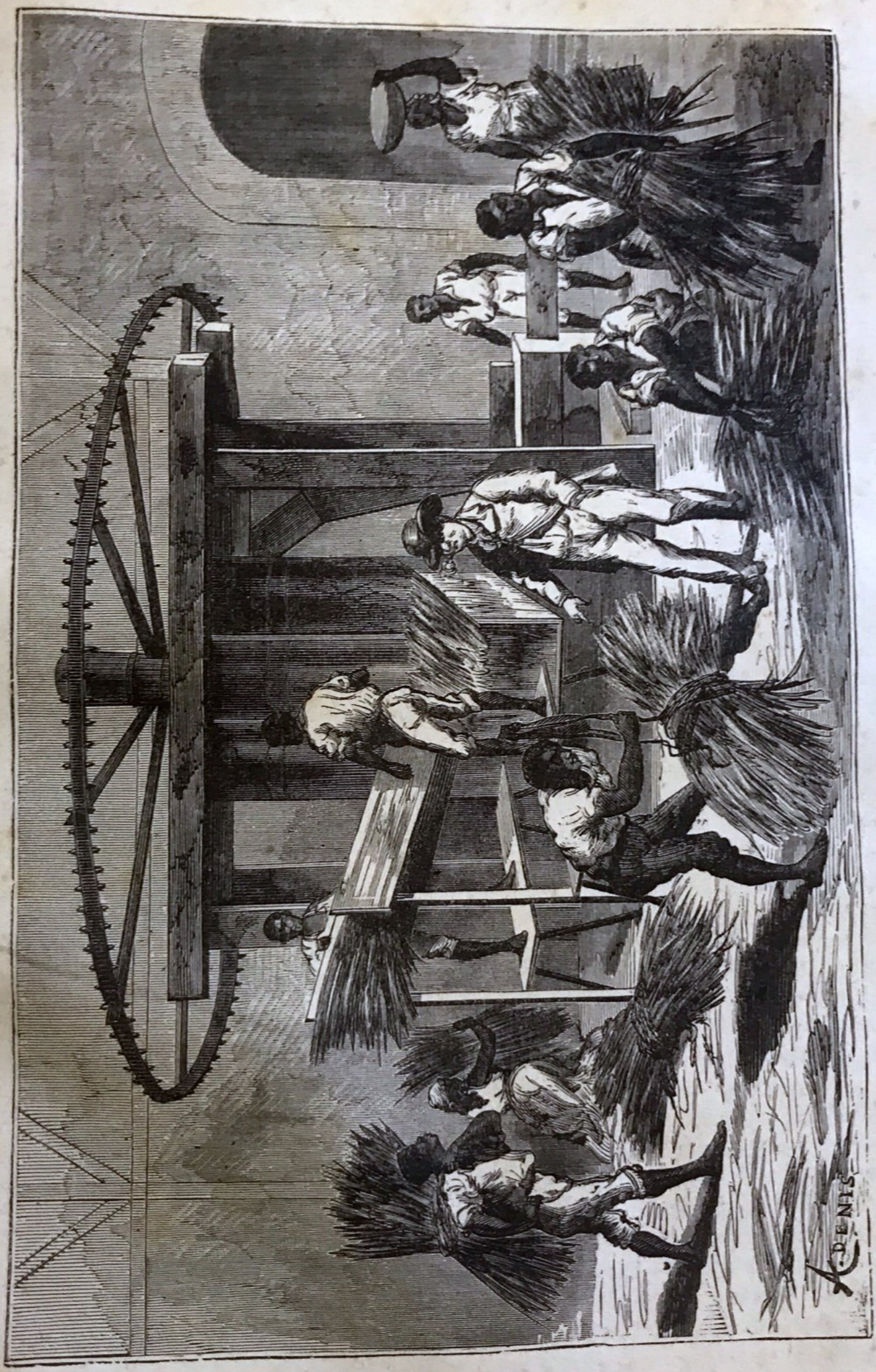


Fig. 212. — Antico molino per la canna da zucchero.

dotti, del glucosio, $C^6H^{12}O^6$, i corpi che sono costituiti così chiamansi *glucosidi*. Tale è la salicina la cui scissione può essere rappresentata dalla equazione:

$$\underset{\text{Salicina.}}{C^{13}H^{18}O^7} + \underset{\text{Acqua.}}{H^2O} = \underset{\text{Saligenina.}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{Glucosio.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Codesta trasformazione dei glucosidi si produce, così per l'azione a caldo degli acidi diluiti, come sotto l'influenza dei fermenti.

Si può procurarsi il *glucosio* estraendolo dal miele, mescolanza di *glucosio* e di *levulosio*. Si stempera il miele in un po' di alcool freddo, che scioglie il *levulosio;* dopo aver decantato la parte liquida si spreme il residuo; si scioglie ancora il *glucosio* colorato nell'acqua bollente cui si è aggiunto del nero animale. Il *glucosio* puro cristallizza per raffreddamento nella soluzione filtrata.

Si estrae il *glucosio* dall'orina dei diabetici; concentrando l'orina in una stufa sino a consistenza siropposa, aggiungendo alcool e lasciando cristallizzare; lo si purifica come precedentemente lavandolo con alcool, spremendolo e facendolo cristallizzare nell'acqua calda.

Nell'industria, si prepara il glucosio coll'azione degli acidi sull'amido; ad una miscela d'acqua e di acido solforico scaldato con getti di vapore, si aggiunge della fecola stemperata nell'acqua, e si fa bollire per 30 o 45 minuti. Dopo questo lasso di tempo, ordinariamente, la saccarificazione è compiuta: si riconosce che è completa quando il liquido non vien più tinto in azzurro dal jodio nè precipitato dall'alcool. Si satura l'acido solforico colla creta, si passa attraverso alla tela per separare il solfato di calce, e si evapora sino a che il liquido segni 31° o 33° Baumé; si depositano dopo circa una settimana, dei cristalli di *glucosio* che si fanno sgocciolare ed essiccare. Concencentrando il siroppo a 41° Baumé, i cristalli si agglomerano in una massa bianca e dura.

Il *glucosio cristallizzato* nell'acqua è in grani bianchi che contengono una molecola d'acqua, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Si fondono a bagnomaria e diventano anidri a 100°; il glucosio si deposita senza acqua di cristallizzazione dalla sua soluzione nell'alcool assoluto; esso è allora cristallizzato in aghi. A 170° il *glucosio* si distrugge e dà del *caramello*. Questo si scioglie in 1 parte e 1/3 di acqua fredda; è solubile nell'alcool ordinario bollente, insolubile nell'etere. Per effetto di una ebollizione prolungata unitamente ad acidi minerali diluiti, il glucosio si altera e si converte in materie brune ed amorfe.

Scaldato in vasi chiusi cogli acidi acetico, benzoico, stearico; il *glucosio* vi si combina come lo fanno gli alcooli poliatomici, dando acqua e producendo delle specie di eteri. Le basi alcaline ed alcalino terrose lo distruggono all'ebollizione: il liquido diventa giallo, poi bruno. Il *cloruro di sodio* ed il *glucosio* formano una combinazione in prismi romboidali diritti, che si producono per l'addizione di una soluzione di cloruro di sodio ad una soluzione concentrata di *glucosio*. Questo corpo messo a contatto con materie minerali putrefatte, con del vecchio formaggio, subisce dapprima la fermentazione lattica, poi si forma un acido butirico. Quando ad una soluzione di solfato,

d'acetato o di tartrato di rame, si aggiunge un eccesso di *glucosio*, il sale non precipita più ossido di rame per l'addizione della potassa; ma, se si fa bollire il miscuglio, incomincia a colorarsi in verde, poi si scolora e lascia depositare un precipitato rosso di ossido ramoso: è il *glucosio* che, sotto l'influenza della potassa, si è ossidato a spese dell'ossido ramico e l'ha fatto passare allo stato di ossido ramoso. Questa reazione è una delle più adoperate per la contestazione e la dosatura del *glucosio*.

L'azione riduttrice del *glucosio* ha luogo anche sopra altri corpi, come l'ossido di bismuto, il bicloruro di stagno, ecc., che sono pure usati per svelare la presenza del *glucosio* nei liquidi nei quali si suppone che esista.

È sopratutto nelle orine, ove il glucosio appare spesso in quantità notevoli, come appo i diabetici, che importa al medico di riconoscerlo e di dosarlo.

Molti metodi, che sta bene controllare gli uni cogli altri, permettono di giungere a questo risultato. Eccone alcuni:

1.° A 4 o 5 cinque centimetri cubi di orina si aggiungono alcune gocce di una soluzione di tartrato cupro-potassico (liquore di Fehling o di Barreswil) e si porta il miscuglio all'ebollizione. Il liquore azzurro si scolora in parte od in tutto, mentre si separa ossido ramoso giallo o rosso. Vedremo più innanzi che questo liquore, di cui daremo la preparazione, serve anche per dosare il glucosio.

2.° Si aggiunge all'orina un volume pari al suo di una soluzione di soda (una parte di carbonato solido con 3 parti d'acqua); poi un pizzico di sotto nitrato di bismuto indica la presenza dello zucchero diabetico. Questo metodo è sensibilissimo e veramente pratico.

3.° Introdotto l'orina in un tubo d'assaggio le si aggiunge il suo volume di potassa caustica, poi si fa bollire. La tinta gialla, poi bruna del miscuglio, è l'indizio della presenza del *glucosio*. Bouchardat preferisce la calce spenta alla potassa: a 50 grammi d'orina egli aggiunge 2 grammi di calce e fa bollire. Quando l'orina contiene *glucosio*, prende un colore di caramella tanto più cupo quanto più forte è la proporzione dello zucchero. Prima di impiegare la calce si deve assicurarsi per bene che non si sia trasformata in carbonato.

4.° Un metodo più lungo, ma sicurissimo, consiste nel sottoporre l'orina glucosica alla fermentazione alcoolica. In un piccolo tubo d'assaggio pieno di mercurio e capovolto sul bagno di mercurio, si introduce per mezzo di una campanella curva l'orina sospetta mista a lievito di birra fresco. Si abbandona il tutto per due giorni ad una temperatura di 25° a 38° centigradi. Se l'orina contiene zucchero, questo fornisce alcool ed acido carbonico, che si accumula nella parte superiore del tubo e del quale si riconosce la natura facendo arrivare, col mezzo della campanella, un po' di potassa caustica che assorbe tutto il gas.

Le reazioni precedenti permettono di verificare se l'orina contiene glucosio. Vediamo ora come si perviene a dosarlo.

A tal uopo si può ricorrere sia alla fermentazione alcoolica, sia ad una soluzione titolata di tartrato cupro-potassico.

È noto che una molecola di *glucosio* $C^6H^{12}O^6$, dà, per effetto della fermentazione alcoolica, due molecole di *acido carbonico*, CO^2; per conseguenza, ove

si conosca la quantità di acido carbonico fornita da un dato peso d'orina glucosica abbandonata alla fermentazione, si saprà la proporzione di *glucosio* contenuta nell'orina stessa. Volendo dosare il *glucosio* per fermentazione, si adopera un piccolo matraccio chiuso con un tappo in cui sono praticati due fori; in uno di questi è introdotto un tubo verticale che scende sin sotto il livello del liquido; nell'altro si fissa un tubo ad U pieno di pomice solforica. Nel pallone si versano 30 o 40 centimetri cubi d'orina con un po' di lievito di birra e si pesa il pallone, dopo ciò si chiude il tubo verticale con un pezzo di gomma elastica nella quale si introduce un pezzo di bacchetta di vetro. Al tubo a pomice solforico si adatta un tubo orizzontale pieno di cloruro di calcio, e destinato ad impedire l'accesso all'umidità nell'apparecchio. Il tutto è abbandonato a sè stesso perventi quattr'ore o quarantott'ore in un ambiente caldo, sino a che sia cessato lo svolgimento del gas carbonico; si stura poscia il tubo verticale, si fa passare una corrente d'aria secca per spazzar via tutto l'acido carbonico, poi si toglie il tubo a cloruro di calcio, e si pesa il pallone da capo. La differenza del peso indica la quantità di acido carbonico che si è svolto, e da quel peso si deduce quello del glucosio che ha fermentato, e che era contenuto nei 30 o 40 centimetri cubi dell'orina analizzata.

Rare volte si ricorre a questo metodo, che è esattissimo, ma troppo lungo per gli assaggi clinici; ordinariamente si adopera la soluzione cupro-potassica, detta liquore di Fehling o di Barreswil, e titolata in guisa che 10 centimetri cubi sono ridotti da 5 centigrammi di *glucosio* supposto anidro, $C^6H^{12}O^6$.

Per dosare lo zucchero di un'orina per mezzo del liquore di Fehling si misurano 10 centimetri cubi di quello, si diluiscono con 40 centimetri cubi di acqua distillata, si scalda in un piccolo pallone ad una temperatura vicina all'ebollizione. Mediante un provino graduato si aggiunge a goccia a goccia l'orina sospetta, di cui se ne presero 10 centimetri cubi diluiti in dieci volte il loro volume d'acqua. Quando il precipitato ha preso una tinta rossa intensa e che il liquido è diventato incoloro, vuol dire che si è aggiunta una quantità d'orina contenente 5 centimetri di *glucosio*, leggendo allora sul provino graduato il numero dei centimetri d'orina impiegati, si calcola quale ne sia la ricchezza in zucchero di diabete.

Quando fu riconosciuta la presenza del *glucosio* in un'orina, si può determinare approssimativamente la quantità che viene espulsa in ventiquattro ore, conoscendo la densità dell'orina stessa ed il numero dei litri emessi in quello spazio di tempo.

Vi si perviene moltiplicando per 2 le cifre superiori a 1000, indicate dal densimetro, e questo prodotto pel numero dei litri d'orina, tenendo calcolo, quando si prende la densità, della temperatura del liquido. Questo modo di operare, che fu controllato con metodi rigorosi, dà approssimazioni più che sufficienti per la clinica. Tutte le orine di densità superiore a 1040 contengono zucchero.

Vi sono più maniere di preparare il *glucosio*. La miscela di *glucosio* e di *destrina*, destinata in ispecial modo ai fabbricatori di confetture e di birra, è conosciuta sotto il nome di *siroppo di biade* o *destrina zuccherata*, si pre-

para così: In una caldaja a doppio inviluppo *A*, scaldata a vapore (fig. 213) si introducono 400 a 500 chilogrammi d'acqua che si porta immediatamente alla temperatura di 25° o 30° mediante un getto di vapore nel bagnomaria *C*; vi si stemperano da 5 a 11 chilogrammi d'orzo tallito, e si continua a scaldare sino a 75°; allora si aggiungono a poco a poco 100 chilogrammi di fecula; si agita mantenendo la temperatura del liquido al medesimo grado per una ventina di minuti. Da viscoso, opaco e filante che era, diventa in breve fluido come l'acqua; quando la tintura di jodio versata in un po' di quel liquido estratto dalla caldaja *A* e raffreddato non sviluppa più che una tinta rossa, si arresta l'azione della diastasi, portando rapidamente la temperatura a 100° mediante una injezione diretta di vapore per mezzo del tubo *C*. Dopo qualche tempo di ebollizione, si fa sgorgare il liquido pel tubo a robinetto *D*, in un filtro Dumont pieno di nero animale *F*, che lo rende liquido ed incoloro, e da questo in un recipiente comune *R*. Alla fine si concentra sino a consistenza siropposa, in una caldaja *M*, nella quale si move un serpentino ad elica percorso da una corrente di vapore e nel quale l'evaporazione è accelerata anche dall'azione di un ventilatore *V* che trascina al di fuori il vapore acqueo di mano in mano che si forma. Il siroppo così prodotto è incoloro, ha un sapore gradevole, e quando è freddo, è tanto viscoso che non si può farvi galleggiare un aerometro. Da ciò il nome di *siroppo imponderabile* che gli si dà in commercio.

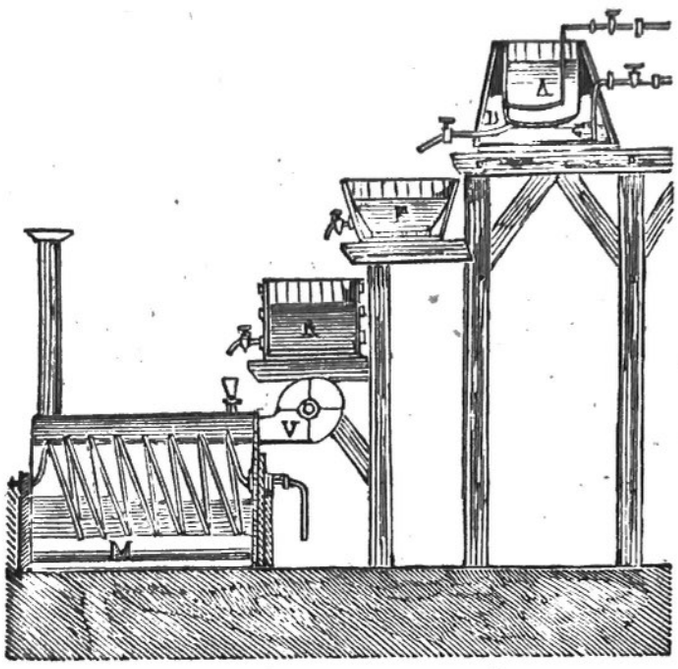


Fig. 213. — APPARECCHIO PER LA FABBRICAZIONE DEL SIROPPO DI GRANAGLIE.

Il *siroppo di fecula* si saccarifica mediante l'acido solforico debole; lo si conserva dapprima in grandi tini perchè lasci depositare il solfato di calce che tiene in soluzione, poi lo si filtra su nero animale: allora è chiaro e bellissimo; ma ha un sapore disgustoso, dovuto al solfato di calce e ad un olio essenziale che si produce sotto l'influenza dell'acido solforico.

Concentrando quel siroppo sino a 40° o 41° Baumé e colandolo, quando è sufficientemente raffreddato nel barile, si rappiglia in una massa bianco giallognola e sì dura che per levarlo fuori fa mestieri spezzarla a colpi di martello o di ascia. Quel siroppo e quel *glucosio* in massa sono acquistati dai fabbricatori di birra e dagli enologi per migliorare i vini di qualità scadente.

Se il siroppo scolorato e cotto a 32° viene introdotto e conservato durante un otto giorni in barili il cui fondo sia traforato da piccoli buchi chiusi da spine di legno, cristallizza in agglomerazioni tubercolose. Quando la massa si è solidificata per la massima parte, si levano le spine perchè scoli la melassa; lo zucchero si mette su piastre di gesso in un essiccatojo scaldato a 25°, e quando è asciutto lo si passa per un crivello, all'intento di averlo in

piccoli grani staccati somiglianti a quelli della *cassonata* bianca. Il *glucosio granulato* è da preferirsi al glucosio in massa.

Il *levulosio*, $C^6H^{12}O^6$, per lungo tempo ritenuto incristallizzabile, esiste nel miele, e nei frutti zuccherini. Quando si scalda lo zucchero di canna con acidi allungati, si assimila una molecola d'acqua e si trasforma in un miscuglio di una molecola di *levulosio* e d'una molecola di *glucosio*, che si chiama *zucchero invertito*. Si estrae il levulosio triturando lo zucchero con dieci volte il suo peso d'acqua e la metà del suo peso di calce. La massa diviene pastosa e contiene glucosato di calce liquido e levulosato solido; si spreme fortemente nelle tele, si raccoglie il levulosato di calce che si stempera nell'acqua e si decompone mediante l'acido ossalico; il *levulosio* resta in soluzione.

Il *galattosio* è prodotto dall'azione dell'acido solforico diluito sul *lattosio* o zucchero di latte; questo glucosio si presenta in globuli formati da aghi microscopici solubilissimi nell'acqua. Esso si approssima al glucosio pel complesso delle sue proprietà, ma ne differisce per effetto di due reazioni essenziali: cogli agenti di ossidazione dà *acido mucico* e non *acido saccarico;* trattato coll'amalgama di sodio, fissa l'idrogeno per dare della *dulcite*, mentre il glucosio comune dà la *mannite*. Questi tre ultimi glucosii, ai quali si può aggiungere il *mannitosio*, prodotto dall'ossidazione della mannite, godono della proprietà caratteristica di subire direttamente la fermentazione alcoolica al contatto del lievito di birra.

Fig. 214. APPARECCHIO A SPOSTAMENTO.

Ai *glucosii* si sogliono collegare parecchie sostanze della stessa composizione, ma che rappresentano funzioni differenti, poichè esse non subiscono la fermentazione alcoolica; queste sono:

La *sorbina*, $C^6H^{12}O^6$, in grossi cristalli incolori zuccherati, che si estrae dal sorbo; l'*inosite* $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, molto sparsa nell'organismo ed identica alla materia cristallizzata che trovasi nei fagiuoli verdi, e chiamata *faseomannite*. Essa è in prismi incolori efflorescenti all'aria secca i quali perdono completamente le loro due molecole d'acqua di cristallizzazione a 100 gradi; l'*eucalina*, $C^6H^{12}O^6$, liquido siropposo che proviene dalla scissione di uno zucchero, il *melitosio*.

Tannino od acido tannico ($C^{24}H^{22}O^{24}$). — Il *tannino* puro è un corpo solido di color bianco giallognolo, senza odore, di un sapore assai astringente, solubile nell'acqua ed incristallizzabile, la sua soluzione precipita la massima parte delle sostanze animali, come sarebbero la gelatina, l'albumina, ecc. Esso forma colla pelle degli animali una combinazione imputrescibile. L'*acido tannico* esiste nella maggior parte degli alberi ed in particolare nella corteccia di rovere, di olmo, di castagno, nella noce di galla, ecc. Tutti quei *tannini* non sono identici, ma tutti coagulano le materie albuminoidi e la soluzione di gelatina, producono una colorazione nera coi sali di sesquiossido di ferro.

Per estrarre il tannino dalla noce di galla, che ne contiene la metà del suo peso, si adopera un apparecchio *a spostamento*, formato da una allunga

di vetro il cui collo si addentra nella gola di una bottiglia (fig. 214). Si colloca nell'allunga prima un turacciolo d'amianto, poi la noce di galla in polvere, e si finisce di riempire con etere comune; la parte superiore dell' allunga si chiude con un turacciolo smerigliato. L'acqua dell'etere scioglie a poco a poco il tannino filtrando a traverso la noce di galla, e sul fondo della bottiglia si ottengono due strati di liquido; lo strato inferiore siropposo, di color d'ambra, carico di tannino, ed al di sopra un liquido meno colorato, che è etere privato di acqua. Si lava il liquido siropposo con etere, poi si evapora nel vuoto o ad una temperatura inferiore a 100°.

Al contatto dell'aria, l'*acido tannico* subisce la fermentazione gallica, sotto l'influenza di un fermento vegetale, il *pennicillium glaucum*, o l' *aspergillus niger*, e si scinde in *glucosio* ed in *acido gallico.*

$$C^{54}H^{22}O^{34} - 4H^2O^2 = 3(C^{14}H^6O^{10}) + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Acido tannico. Acido gallico. Glucosio.

Quando la fermentazione gallica è terminata, il *glucosio* subisce la fermentazione alcoolica e scompare a sua volta.

La pelle disseccata senza esser stata sottomessa ad una preparazione imputridisce facilmente, si impregna d'acqua con facilità e si consuma per effetto di uno sfregamento ripetuto. Si rimedia a tutti questi inconvenienti, e la si rende propria alla confezione delle nostre calzature, traendo partito da una proprietà che le è comune con quasi tutti gli altri tessuti animali, cioè quella di poter unirsi intimamente col tannino (fig. 211 a pag. 573).

Si immerga un pezzo di pelle in una soluzione acquosa di tannino, o nella decozione di una sostanza astringente qualsiasi, e si potrà osservare che a poco a poco esso toglie questo principio all'acqua, la quale, in capo ad un tempo sufficiente, non ne racchiude più traccia. La composizione così prodotta è durissima, assolutamente insolubile, non imputridisce e può sopportare le alternative di secchezza e d'umidità senza assorbire l'acqua. Questa reazione ci indica la teoria della *concia,* nome che si dà all'operazione che converte la pelle degli animali in cuojo.

Quest' arte fu praticata nella più remota antichità, ma fu solo alla fine del secolo scorso che essa fece progressi immensi, grazie alla cooperazione di parecchi chimici, e fra gli altri di Seguin. Quest' industria, alla quale si fa generalmente poca attenzione, è nondimeno importantissima; essa fornisce ad un tempo gli istrumenti e la materia prima ad una quantità di lavoranti, e soddisfa del pari i bisogni del lusso e della mediocrità. Nelle manifatture, nei lavori rurali, nelle abitazioni del piccolo possidente, dappertutto voi incontrerete i suoi prodotti sotto mille aspetti, ma sempre necessarii, e spesso indispensabili. Per darvi un' idea del movimento dei capitali che quest' industria trae seco, non parlerò che d' uno solo de' suoi prodotti più comuni. Alcuni anni sono, Say stimava che il numero delle scarpe fabbricate in Francia si elevasse a 100 milioni di paja, e che la mercede degli operai fosse di 300 milioni di franchi, somma enorme che non può a meno di raddoppiarsi ove le si aggiunga il valore della materia prima.

Tutte le piante astringenti che contengono del tannino in proporzioni abbastanza forti, quelle che il tintore utilizza per ottenere i colori bruni o neri, come il sommacco, le cortecce di quercia, di castagno, di mimosa, i gusci di bablah, di dividivi, le escrescenze o galle degli alberi, il caciù, la noce d' arec, ecc., possono servire per la conservazione delle pelli, vale a dire per la loro trasformazione in cuojo. Ma in Francia, in Inghilterra, nel Belgio, in Isvizzera, ove la quercia abbonda, si adopera quasi

esclusivamente a questo uso la sua corteccia, e principalmente quella della *quercia a ciocche* od a *piccole ghiande* (*Quercus glomerata* dei botanici), una delle varietà della *quercia rovere* o *rovero* (*Quercus robur*). Gli altri paesi d'Europa e d'oltremare meno favoriti, ricorrono in gran parte alle altre sostanze astringenti qui sopra indicate; ma esse danno al cuojo un aspetto terreo e minore elasticità.

Fig. 215. — Una carovana.

In Francia, la corteccia della quercia è ridotta, sotto le macine, in polvere grossolana; in questo stato, porta il nome di *concia*. È da questo vecchio nome che derivano quelli di *conceria, conciatore*.

Il conciatore di cuoi esercita la sua arte sulle pelli fresche degli animali da macello e sulle pelli che arrivano secche, salate o no, da parecchi Stati d'America, specialmente da Bahia e da Buenos Ayres.

Quando si opera sulle pelli fresche, dopo averle spogliate delle carni e delle unghie, si mettono a macerare nell'acqua durante due o tre giorni per lavarle bene. Quando si agisce sulle pelli esotiche, che sono secche ed indurite, si fanno macerare nell'acqua, spesso anche nell'acqua di calce; poi, per rammollirle, si calpestano e si stirano in tutti i sensi.

Parliamo anzitutto della fabbricazione dei cuoi molli. Essa comprende quattro operazioni distinte:

La prima di esse consiste nel passare successivamente le pelli in quattro o cinque tine, contenenti un latte di calce, sempre più carico di calce fresca. Questa macerazione che dura da tre settimane ad un mese, ha per iscopo di aprire i pori in modo che i peli possano essere facilmente levati.

La seconda operazione, detta *depilatura* o *scarnificatura*, consiste nel levare il pelo che le copre. A tal uopo ogni pelle è stesa sopra un cavalletto dal lato della carne, ed un operajo raschia la superficie pelosa con un coltello smussato, detto *coltello rotondo*.

Si gettano nell'acqua di mano in mano che son pronte, poi si rimettono sul cavalletto, ove, con un coltello tagliente, a lama circolare, si levano le carni ancora aderenti; l'epidermide, che non si combina col tannino, i lacerti e le porzioni di pelle inutili. Con una pietra di gres, simile alle cote da falce, si strofina dalla parte del pelo per far sparire le piccole protuberanze che si presentano; finalmente si passa nuovamente il coltello circolare sulle due facce della pelle sino a che l'acqua di lavatura non trascini più impurità.

In questi ultimi anni, il signor Felice Boudet ha grandemente migliorato le due operazioni precedenti, sostituendo la soda caustica alla calce nella prima operazione. Checchè si faccia, rimane sempre un po' di calce nei pori della pelle; perciò, quando la si mette in presenza del tannino, si forma un tannato di calce insolubile che rallenta notevolmente l'assorbimento del tannino per parte della pelle, e che, in tutti i casi, diminuisce di molto la flessibilità del cuojo. Colla soda tali inconvenienti non sono più da temersi; la dilatazione dei pori della pelle si effettua in pochi giorni; il lavoro sul cavalletto è reso più facile, e la tannatura si opera di poi in metà tempo.

La terza operazione, che chiamasi *gonfiamento*, ha per iscopo di aprire quant'è possibile i pori della pelle onde agevolare l'assorbimento del tannino. Si perviene ad un tale risultato tenendo le pelli immerse per parecchi giorni, alla temperatura ordinaria, in un liquido speciale, che del resto non è che acqua resa agra dal suo contatto con della concia usata. Si incomincia con liquidi deboli, si estraggono e si rituffano le pelli ogni giorno, durante i primi tre o quattro, aggiungendo ad ogni immersione uno o due panieri di vecchia concia; si lasciano poscia in riposo per diversi giorni, indi si portano in un'infusione di concia vergine, che marca 0°,9, in seno alla quale rimangono una quindicina di giorni. Quando hanno acquistato un colore biondo, sono pronte per subire la quarta operazione.

Questa è la *concia* propriamente detta, o la *messa in fosse*. Si sovrapongono le pelli in grandi vasche di legno o di muratura impermeabile, che chiamansi fosse, con della concia, i cui strati hanno qualche centimetro di spessore. Ogni fossa può contenere da 600 a 700 pelli. Si termina con un denso strato di concia nuova, poi di concia vecchia; si copre il tutto di assi e pietre, e si fa giungere dell'acqua in modo da imbevere tutta la massa. Il tannino della corteccia si scioglie, ed è successivamente assorbito dalle pelli, che si induriscono. In capo a qualche mese, si rinnova la concia e si rimettono a posto le pelli in senso inverso, quelle che erano di sopra in fondo, e viceversa: si lascia riposare per egual tempo, di maniera che la conciatura non è completa che alla fine del sesto o dell'ottavo mese, secondo la grossezza delle pelli. Queste allora sono diventate *cuojo*, che si pulisce e si mette in commercio.

La concia delle pelli destinate a fornire cuoi forti, non presenta che leggiere diffe-

renze. In luogo della *depilazione* colla calce o colla soda, si ammucchiano le pelli in una camera riscaldata a 20° o 25°, per determinare nella massa una lenta fermentazione putrida, ovvero le si espongono per ventiquattr' ore all' azione del vapore a quella temperatura. Per il *rigonfiamento* si aggiunge al liquido un po' d'acido solforico. La *messa in fosse* dura da diciotto mesi a due anni, rinnovando due o tre volte la concia durante questo lasso di tempo. Estratti i cuoi dalle fosse, si fanno asciugare lentamente all' ombra, poi si martellano su tavoli di pietra o di marmo, affinchè restino meno spugnosi che sia possibile. In certi stabilimenti, si surroga la *martellatura* colla *pressione* mediante cilindri laminatori pesantissimi, che si fanno rotolare sui cuoi distesi su tavoli riscaldati a vapore.

Le pelli, tannate convenientemente, hanno un colore giallo più o meno cupo in tutto il loro spessore. Non si consumano meno di 300 chilogrammi di concia per 100 chilogrammi di pelle fresca, ed il peso della pelle si eleva a 150 chilogrammi.

La lungaggine di questo metodo indusse a ricercare metodi più speditivi di conciatura. In certe località, si uniscono le pelli come sacchi, le si riempiono d'acqua e di concia, poi si tengono immerse in un infuso di quella sostanza. Con questo mezzo, chiamato *conciatura alla danese,* i cuoi si ottengono belli e formati in un pajo di mesi.

Armando Séguin, incaricato, nel 1792, di procurare al governo dei cuoi, in un momento in cui i bisogni di questo oggetto, sì esenziale agli eserciti, erano urgenti, giunse a conciare in quindici giorni i cuoi i più forti. Il suo metodo consisteva nell'inzuppare le pelli con un'infusione di concia, dapprima scarsa di tannino, poi sempre più carica di quel principio ed a metterle in fosse per qualche tempo per terminare la conciatura. Ma i cuoi così ottenuti non erano di buona qualità; tuttavia, benchè mediocri, resero grandi servigi alla Repubblica, dandole il mezzo di fornire di scarpe i suoi soldati vittoriosi, ma scalzi.

Da una trentina d'anni a questa parte, vennero introdotte molte modificazioni nell'antico sistema da Boudet, Ogereau, Sterlingue, William Drake, Turnbull, Knowlys, Dnesbury, Durand, Chancerel, Pelletreau, Vauquelin ed altri; ma il tempo non ha sanzionato la bontà dei miglioramenti proposti, i quali non sono ancora che allo stato di esperimento in alcune concerie. D'altra parte la pratica ha dimostrato che la concia non può essere perfetta che a condizione di operare in una maniera lentissima la combinazione del tannino col tessuto animale. Noi quindi ci starem paghi a riferire che, coll'uso di macchine appropriate e colla sostituzione dell' infuso di concia alla corteccia secca in natura, il conciatore Vauquelin operava la conciatura completa delle pelli di bue in novanta giorni, quella delle pelli di vacca in sessanta, e quella delle pelli di vitello in trenta.

Nè dobbiamo tacere che, secondo Knapp, che fece numerosi esperimenti per chiarire la teoria della conciatura, in questa operazione non ha luogo nessun effetto chimico. Per quell'autore, un cuojo conciato è una pelle le cui fibre si trovano avviluppate da una materia astringente che impedisce che si attacchino mantenendole ad una certa distanza e permettendo così che scivolino l'una sull'altra, il che è causa della flessibilità dei cuoi. L'ufficio della materia conciante si restringerebbe dunque, secondo lui, a mantenere codesto isolamento delle fibre, avviluppando ogni filamento come una guaina in luogo di unirvisi chimicamente.

I cuoi, dopo la concia, sono sottomessi a diverse altre operazioni, colorati, verniciati, cerati. La vernice, pei cuoi destinati alle calzature ed alla selleria di lusso, è una soluzione di bitume di Giudea e di vernice grassa al copale nell'essenza di trementina e di olio di lino cotto col litargirio; se ne applicano parecchi strati sui cuoi che già furono impregnati d'olio di lino cotto e colorato con nero d'avorio macinato finissimo. Questa vernice è brillante, sempre pulita, bastando per punirla una

semplice lavatura; è anche impermeabile all'acqua e rende il cuojo più bello e più durevole.

L'industria dei cuoi verniciati fu creata in Francia al principio del secolo; si dilatò di molto in questi ultimi anni mercè gli sforzi di Plummer di Pont-Audemer, e di Nys e Longagne che perfezionarono la fabbricazione dei cuoi verniciati per calzoleria e carrozze. I prodotti francesi di questo genere vengono esportati da per tutto, persino in Inghilterra (1).

Le pelli di bue, di bufalo, ecc., servono in particolar modo a preparare i cuoi forti per suole e stivaloni; con quelle di vacca e di vitello, di cavallo, ecc., si preparano i cuoi teneri per la canna degli stivali e per le scarpe leggiere, per le bardature, ecc.

Il *marocchino* è pelle di capra conciata e messa in colore dalla parte colla quale aderiva alla carne. Si tinge in rosso prima della concia, in giallo o celeste o verde dopo. L'arte di preparare questa specie di cuoi fu importata in Europa dal Marocco. La Francia rapì all'Oriente la sua industria dei marocchini, verso la metà dello scorso secolo, sopratutto mercè l'opera del chirurgo Granger che, nel 1735, pubblicò la descrizione completa dell'arte del marocchinajo, tal quale l'aveva veduta praticare in Levante. È sopratutto da una sessantina d'anni a questa parte che la marocchineria prese grande sviluppo in Francia; non è possibile vedere cosa più perfetta delle pelli marocchinate che escono dalle fabbriche parigine, e specialmente dalla bella manifattura dei signori Fauler a Choisy-le-Roi, che presentarono già bellissimi prodotti all'esposizione dell'anno IX (1801). L'esportazione del marocchino francese nel Belgio, in Italia, in Svizzera ed in America, ammonta a più di un milione di franchi all'anno.

Il color rosso vien dato alle pelli colla cocciniglia, o col kermes, e col sale di stagno il celeste col bagno di copparosa; il viola colla cocciniglia messa su pelle già tinta in celeste; il nero coll'acetato di ferro; il giallo e tutti i suoi derivati colla grana d'Avignone o colla radice del barbaro *(berberis vulgaris)*. Ora si incominciano ad impiegare i colori di anilina ed i derivati della naftalina, perchè possiedono ad un alto grado la qualità essenziale per questa tintura, quella cioè di sciogliersi ad una bassa temperatura, e che a questo vantaggio decisivo aggiungono un grande potere tintorio ed una bellezza di colore che sino ad ora non si era mai raggiunta; malauguratamente resistono poco all'azione dell'aria e della luce.

Il cuojo di *Russia*, stimato per la sua flessibilità, la sua inalterabilità all'aria umida, la sua impermeabilità all'acqua e sopratutto notevole pel suo odore particolare, che tiene lontani gli insetti, deve le sue qualità all'olio empireumatico di betula, di cui lo si impregna.

Il più di sovente i marocchini sono graniti. A tal uopo si rotolano col rovescio in aria, sotto mastietti guarniti di pelle di cane marino che facendo gonfiare il rovescio della pelle, determinano la formazione della grana, ovvero si imprime la grana sulla pelle per mezzo di cilindretti scannellati, ma questa è meno bella dell'altra ottenuta col primo metodo.

---

(1) Ecco un nuovo esempio che dimostra come la chimica possa, con un semplice particolare, esercitare una felice e notevole influenza sopra un ramo d'industria. Sino ad ora, nella fabbricazione dei cuoi verniciati, si incontrava una grave difficoltà. Perchè la vernice aderisca per bene, fa mestieri che il cuojo, una volta preparato nelle officine, venga asciugato all'aria libera, in pieno sole. Ora, se, mentre è sciorinato all'aria aperta, sopragiunge un po' di pioggia, ogni goccia d'acqua produce una macchia. Sotto il clima di Parigi, un tal fatto era cagione di noje, di disturbi e di perdite. Per mesi intieri, durante tutto l'inverno, i prodotti si ammonticchiavano senza poter ricevere l'ultima mano dal sole, ed un enorme capitale rimaneva inoperoso. Si domandò alla chimica una vernice che dispensasse dal ricorrere al sole, e sembra cosa certa che il signor Courbois di Pantin, presso Parigi, abbia sciolto il problema. D'ora innanzi tutto si farà tra quattro mura ed a piacere; non occorrerà essere milionari per poter fabbricare i cuoi verniciati.

Tutti i cuoi colorati sono tannati col sommacco o con la noce di galla; ma quelli che devono restare bianchi, quali le pelli di capretto, di montone, di agnello, destinate a lavori delicati, e che per conseguenza non hanno d'uopo di essere molto resistenti, vengono conciate facendole soggiornare in una soluzione di allume e di sale comune, dopo essere state scarnate e pulite. Si produce un cloruro di alluminio che

Fig. 216. — I SOLDATI AVENDO MANGIATO DEL MIELE DIVENGONO INSENSATI.

si combina col tessuto animale e lo rende inalterabile dall'aria. Ciò costituisce l'*arte del megissiere*.

Da una quarantina d'anni a questa parte, i conciatori fanno uso del realgar per levare i peli alle pelli di montone: essi la mettono in pasta con acqua e calce viva che applicano sulla carne per far cadere la lana: così evitano l'immersione delle pelli in un bagno di calce, come si dovrebbe fare seguendo l'antico sistema.

Felice Boudet, avendo verificato, nel 1850, che il risultato ottenuto è dovuto al solfuro di calcio nascente, prodotto dalla reazione della calce sul solfuro d'arsenico, propose, e con ragione, di sostituire a quel composto sì pericoloso una pasta formata con 3 parti di solfuro di sodio, 10 di calce viva e 10 di amido. L'azione di questa pasta è sì pronta, che dopo due o tre minuti di contatto con una pelle bruta, la superficie cutanea si trova intieramente depilata; ma il prezzo elevato del solfuro di sodio non permise sino ad ora di abbandonare il solfuro d'arsenico.

Bernard, professore di chimica ad Amiens, provò, nel 1860, che il solfidrato di solfuro di calcio, che può ottenersi a prezzo vile usufruendo residui senza valore, produce in maniera infinitamente più economica la distruzione del pelo.

Il camosciajo, che si occupa della preparazione delle pelli di camoscio, di daino, di bufalo, di capra, per la fabbricazione dei guanti, si circoscrive a privarle della loro umidità ed a *passarle all'olio*, vale a dire che per mezzo di molteplici manipolazioni, arriva a penetrarle di materie oleose che non ne alterano la forza e che le rendono morbide e flessibili. Prima di camosciarle si conciano leggermente con un infuso di corteccia di salice.

La fabbricazione dei guanti è un'industria importantissima che dopo il 1827 prese in Francia uno sviluppo prodigioso. Nella sola città di Annonay, si fabbricano in oggi 6 milioni di pelli, rappresentanti un valore di 18 a 20 milioni, e che, trasformate in guanti, danno una cifra di 33 a 35 milioni. Le fabbriche di Luneville occupano esse sole 10 000 operai. Vendôme prepara esclusivamente i guanti comuni; Rennes i guanti di daino: Annonay i guanti di capretto, e Niort i guanti di castoro; Grenoble, Parigi, Chaumont e parecchie città del nord contribuiscono pure a questa produzione. Questa bella industria, sì intelligentemente trattata in Francia, ha trovato sbocchi in tutte le parti del mondo incivilito; l'Inghilterra non domanda meno di un milione e mezzo di paja di guanti all'anno, quantunque Londra e parecchie altre città ne fabbrichino quantità considerevoli.

Finalmente, si ottiene la carta pecora, o pergamena, il cui uso è antichissimo, depilando le pelli di agnello o di capra, passandole in calce, stendendole sopra ceneri per iscarnarle e ridurle alla grossezza voluta, e strofinandole poi colla pomice per levigarle.

Le pelli di tamburo si fanno colle pelli d' asino, di vitello, ed a preferenza con quelle di lupo; quelle dei timpani con pelli d'asino; quelle dei crivelli con pelli di vitello, di capra e di bue; infine pei bauli e pei libri di chiesa si adoperano le pelli di majale.

La massima parte dei lavori di selleria sono confezionati con queste pelli. La selleria francese gode grande rinomanza all'estero; nell'America meridionale non si vende una sella di lusso che non sia stata fabbricata a Parigi. Questo solo ramo di industria fornisce all'esportazione una somma che sorpassa i due milioni di franchi.

Fabbricazione dell'inchiostro. — Anche per fabbricare l'inchiostro comune si ricorre alla noce di galla. Ogni fabbricatore ha un metodo proprio; ma quello che serve di base a tutti consiste nel far sciogliere, per esempio, 1 chilogrammo di galla in polvere in 14 litri d'acqua; si filtra, ed al liquido chiaro s'aggiungono prima 500 grammi di gomma arabica, poi una soluzione di 500 grammi di solfato di ferro (copparosa verde) in due litri d' acqua. Si agita il miscuglio all'aperto e lo si abbandona fino a che, per effetto della ossidazione, abbia preso un bel color nero.

Se si vuol prestar fede agli scrittori contemporanei, colui che inventava questo inchiostro e rendeva così un gran servigio all' umanità, sarebbe il

rabbino Meir, nel quarto secolo dell'èra nostra. Ecco le ricette d'alcuni nuovi inchiostri a base di noce di galla:

	INCHIOSTRO		
	DI LEWIS	DI RIBEAUCOURT	DI ROBINSON
Noce di galla	96 gradi	86	96
Legno campeccio in trucioli	24	32	33
Vetriolo verde	32	32	32
Vetriolo azzurro	32	10,7	—
Gomma arabica	32	32	64
Zucchero	—	10,7	—
Acqua	2 litri	2	2

L'inchiostro violetto, che divien nero asciugandosi, è formato di

Campeccio in scheggie	750 grammi
Allume di Roma	32 »
Gomma arabica	32 »
Zucchero candito	16 »

Ecco un'altra ricetta dovuta al professore Runge. Fate bollire 625 grammi di legno campeccio in una quantità d'acqua sufficiente per ottenere 5 litri di decozione. Quando è raffreddata, aggiungete 5 grammi di cromato giallo di potassa e mescolate vigorosamente. Questo inchiostro costa poco, è ottimo per scrivere colle penne d'acciajo; ma ha un grave difetto: spesso diventa denso dopo la preparazione, come il latte coagulato. Alcune goccie di sublimato corrosivo combattono egregiamente un tale difetto; 25 centigrammi di quella sostanza bastano per una bottiglia d'inchiostro, ed allora non solo diviene più fluido e si conserva intatto, ma il suo colóre passa al nero puro, dall'azzurro d'indaco cupo che aveva prima.

Saccarosii o zuccheri. — I *saccarosii* o *zuccheri* propriamente detti hanno per formula $C^{12}H^{22}O^{11}$; essi rappresentano due molecole di glucosii isomeri, combinati con eliminazione d'una molecola d'acqua. Essi fermentano rapidamente; ma sotto l'influenza dei fermenti si scindono dapprima in glucosii, e questi sono quelli che subiscono la fermentazione alcoolica. Riferiremo i particolari relativi all'industria dello zucchero, togliendoli dall'opera del Maigne, che abbiamo già citata.

Zuccheri comuni. — Lo zucchero comune è quello che possiede la proprietà dolcificante più gradita e più intensa. È abbondantissimo nel regno vegetale. Lo si trova nella canna da zucchero, nella barbabietola, nel mais, nel sorgo, nelle castagne, nei melloni, nei cetriuoli, nelle patate, nelle carote, nei datteri, nei fichi d'India, ecc. Al Canadà o nell'America Settentrionale, pel consumo locale, se ne estrae gran copia da una specie particolare di piante della famiglia degli aceri. Nell'India e nella Malesia, si ricorre per il medesimo oggetto a parecchi palmizi. In tutti gli altri luoghi, lo zucchero è fornito dalla canna o dalla barbabietola, ed è quello che proviene da queste due piante che alimenta esclusivamente il commercio: da ciò il nome di *zucchero mercantile*, che gli si applica alcune volte. Ma, provenga dalla canna o dalla barbabietola, possiede assolutamente le medesime proprietà.

La canna da zucchero è una pianta della famiglia delle graminacee, originaria della China e dell'India, ed oggidì coltivata in tutte le regioni calde dell'antico e del nuovo continente. Essa abbraccia moltissime varietà, fra le quali si stimano come migliori quelle indicate sotto i nomi di *canna di O' Taiti, canna di Batavia, canna a nastri* o *canna creola, canna violetta di Giava.* Il suo gambo, che raggiunge talvolta un'altezza di 4 a 6 metri ed un diametro di 40 a 50 millimetri, ha la forma di una canna che, di tratto in tratto, presenta dei nodi od anelli. Essa contiene un tessuto spugnoso, pieno, in gran parte, di un succo dolcissimo, nel quale si trova lo zucchero. La canna si moltiplica mediante barbatelle e polloni. Secondo il terreno o il clima, esige da 12 a 20 mesi per raggiungere la sua maturanza. Giunta l'epoca del raccolto, la si taglia in isbieco vicino al piede, poi la si porta nei magazzini detti *parchi delle canne*, dove vien conservata fin che giunga il momento di adoperarla.

Si ha cura di spiccare le foglie ed i quattro o cinque ultimi nodi della cima perchè contengono pochissimo zucchero. Si mettono pure da parte i gambi spezzati o intaccati dagli animali, perchè il sugo ch'essi darebbero potrebbe guastare quello delle canne sane. I paesi ove la coltura di questa pianta è attualmente più sviluppata, sono: 1.° in America, tutte le Antille, il Brasile, la Luigiana, il Messico, l'antica Colombia; 2.° in Asia, la China, il Giappone, l'India inglese, l'Indo Cina, le Filippine; 3.° in Africa, le isole Maurizio e della Riunione, le colonie di Porto Natale e di Liberia, l'Egitto; 4.° in Oceania, le possessioni olandesi di Giava e di Sumatra, le isole Sandwich. In Europa la canna da zucchero si coltiva solo nelle provincie meridionali della Spagna, ed anche colà in proporzioni assai ristrette.

Fra le numerose varietà che presenta la *barbabietola*, solamente alcune sono proprie alla fabbricazione economica dello zucchero. Come abbiamo già detto, si adopera di preferenza la *barbabietola bianca di Slesia,* dal cercine verde o rosa, perchè è la più ricca di materia zuccherina, la più facile da lavorarsi, e quella che si conserva meglio dopo il raccolto. Lo zucchero che se ne estrae vien detto *indigeno,* perchè proviene da una pianta del nostro proprio suolo. La coltivazione della barbabietola è speciale all'Europa. Ciò nondimeno, da alcuni anni si studia d'introdurla agli Stati Uniti, dove sembra doversi sviluppare assai, sopratutto in California. Dell'Europa, è in Francia, che essa occupa maggior estensione di terreno. La si osserva press'a poco concentrata in 24 dipartimenti, alla testa dei quali si pongono quelli del Nord, dell'Aisne, del Passo di Calais, dell'Oise e della Somma. Dopo la Francia, vengono il Belgio, la Germania, l'Austria e la Russia.

La fabbricazione dello zucchero si compone di due gruppi d'operazioni ben distinti: l'*estrazione* e la *raffinatura.*

Come lo indica il loro nome, esse hanno per oggetto di estrarre la materia zuccherina dalle piante che la contengono. Non si procede nello stesso modo per la canna e per la barbabietola.

Il *trattamento delle canne* comprende lo *schiacciamento delle canne,* la *defecazione,* l'*evaporazione,* la *concentrazione* o *cottura del sugo zuccherato,* la *cristallizzazione* e la *sgocciolatura.*

1.° Nelle antiche fabbriche di zucchero, le canne si schiacciavano me-

diante una specie di laminatojo grossolano, detto *macinatojo*, che risale all'origine stessa delle fabbriche di zucchero americane. Questo apparecchio (fig. 212 a pag. 577) consiste in tre cilindri di pietra o di legno, disposti verticalmente sopra una tavola orizzontale circondata da un canaletto. Quei

Fig. 217. — Fumatori d'oppio.

cilindri sono scanalati ed attraversati da un albero, o asse girante, di ferro. Quello di mezzo è mosso da una forza qualsiasi, solitamente da animali, e, mediante alcuni ingranaggi, comunica il movimento agli altri due, ma in senso contrario. Un operajo presenta fra due di questi rulli un fascio di canne; esse vi si impigliano, si schiacciano, ed il sugo che ne cola, cadendo sulla

tavola, si accumula nel canaletto circolare, d'onde passa in una tina. Per estrarre dalle canne la materia utile, che possono ancora contenere dopo il primo schiacciamento, un secondo operajo, posto dietro al macinatojo, le riceve man mano che si presentano e le fa passare dall'altro lato del cilindro mediano. Negli stabilimenti bene organizzati, il macinatojo è sostituito da *torchi a cilindro* assai più energici, che generalmente si compongono (fig. 218) di tre grossi cilindri di ghisa *A B C*, vuoti, disposti orizzontalmente sopra un telajo solido ed in guisa da poter essere avvicinati gli uni agli altri mediante una vite di pressione *T T*. Come nel caso precedente, un motore, che il più sovente è una macchina a vapore, fa girare uno dei cilindri, ed il movimento viene trasmesso agli altri da ruote dentate. Quando l'apparecchio funziona, le canne vengono condotte, da un grembiale perpetuo, sopra una *tavola, D*, che le abbandona ai cilindri. Esse sopportano un primo schiacciamento fra i cilindri *A C*, poi un secondo, assai più forte, fra i cilindri *B C*, che perciò sono più vicini dei precedenti. Il succo cade in un bacino di ricevimento dai buchi di una gronda di lamiera *E*, posta fra i cilindri inferiori, e le canne spremute cadono sopra un piano inclinato *F* che le caccia fuori. In certe officine, invece di torchi a tre cilindri si adoperano torchi a cinque cilindri. Ve ne sono anche di quelli in cui si scalda l'interno dei cilindri mediante il vapore. In tutti i casi, col sistema antico, si otteneva appena da 45 a 50 per 100 di succo, mentre col nuovo se ne estrae fino ad 80 per 100.

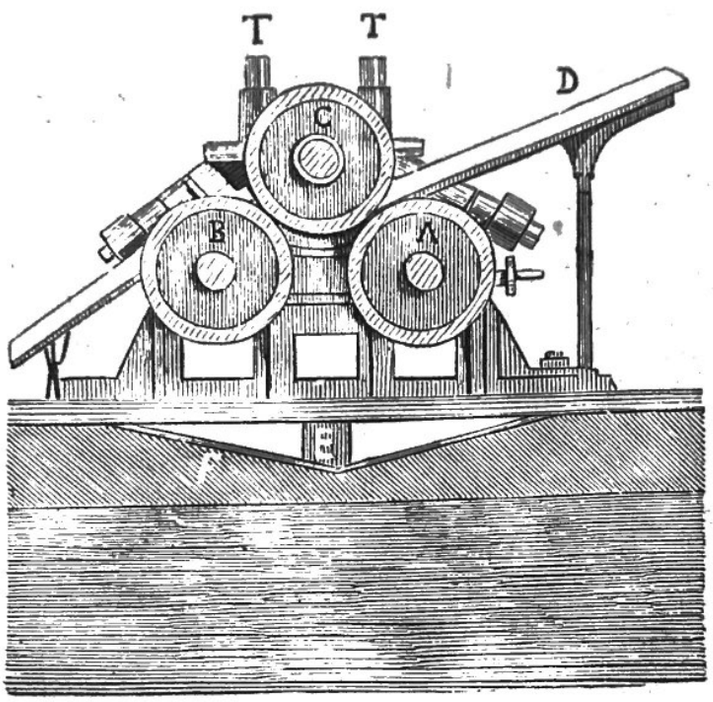


Fig. 218. — TORCHIO DA CANNA.

2.° La canna così spremuta, la si fa seccare, poi la si adopera come combustibile. In quanto al succo ottenuto, si può considerarlo come una soluzione acquosa di zucchero press'a poco puro, perchè l'analisi chimica non ha fatto scoprire, oltre all'acqua e lo zucchero, che delle quantità appena apprezzabili di sostanze eterogenee. Tuttavia, per quanto minima sia la proporzione di queste sostanze, sarebbe sufficente per provocare l'alterazione del succo stesso, se non si avesse cura di sottometterlo immediatamente alle operazioni destinate ad isolarne lo zucchero. A tale scopo, lo si fa passare successivamente in cinque caldaje di rame o di ghisa, *A, B, C, D, E* (fig. 219), sostenute da una muratura, poste in continuazione le une alle altre, e comunicanti, a due a due, per mezzo di un condotto. Queste caldaje si chiamano, andando dalla prima, che è la più vasta, alla quinta, che è la più piccola, la *grande*, la *depuratrice*, la *fiaccola*, il *siroppo*, la *batteria;* ed il loro complesso costituisce ciò che si chiama un *equipaggio*. Il succo viene dapprima introdotto nella grande, lo si scalda con alcuni centesimi di calce fino a 60 gradi circa. A misura che la temperatura aumenta, i corpi eterogenei contenuti nel liquido salgono alla superficie sotto

forma di schiume abbondanti, che vengono subito asportate. Questa manipolazione ha dunque per oggetto la chiarificazione del succo; nelle fabbriche di zucchero viene indicata col nome di *defecazione*.

3.° All' uscire dalla *grande*, il succo passa nella *depuratrice*, dove lo si fa bollire finchè segni 25° sull' areometro. L'*evaporazione* comincia in questa caldaja. Durante l'ebollizione, producesi ancora un po' di schiuma proveniente da particelle eterogenee non eliminate dalla defecazione. Il succo subisce così una seconda depurazione, ed è da ciò che venne il nome della caldaja. Penetra poi nella *fiaccola*, ove si continua a concentrarlo. Questa caldaja ha ricevuto questo nome, perchè vi si riconosce, dal colore e dalla limpidezza del liquido, se la defecazione è stata completa, e nel caso contrario, quale quantità di latte di calce bisogna aggiungervi per completarla. Il succo allora passa nella caldaja detta *siroppo*, perchè quivi si spinge l'evaporazione in modo che esso acquisti una consistenza siropposa. Infine arriva alla *batteria*, dove finisce di concentrarsi. Questa caldaja è chiamata così a cagione del rumore che produce l'ebollizione del liquido, sopratutto nel momento in cui l'operazione si avvicina alla fine. È nel siroppo e nella batteria che ha luogo la *cotta* propriamente detta.

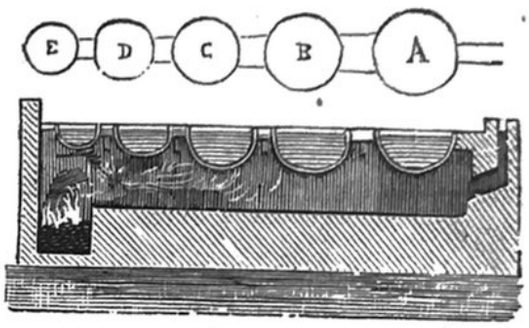


Fig. 219. — Equipaggio.

4.° Quando il siroppo è concentrato convenientemente, si procede alla *cristallizzazione;* in altri termini, lo si fa passare allo stato solido. Per conseguenza lo si porta in un serbatojo, ove lo si abbandona a sè stesso. Per effetto del raffreddamento, lo zucchero sciolto nel liquido si trasforma in una massa confusa di piccoli cristalli irregolari. Quest'operazione ha luogo in un laboratorio speciale chiamato *purgatojo*. Appena che il contenuto del serbatojo non segna più che una temperatura di 45° a 50°, lo si distribuisce in casse od in barili posti in piedi, ed il cui fondo è munito di piccoli buchi momentaneamente turati. In questi vasi, la porzione cristallizzabile finisce di prendere la forma solida, mentre il siroppo non suscettibile di ricevere questa forma, cola a poco a poco attraverso ai cristalli. Quando si giudica che il lavoro sia terminato, si aprono i buchi per far uscire lo sciroppo rimasto liquido; poi si raccoglie lo zucchero solido, lo si lascia asciugare, ed infine lo si mette in commercio, chiuso in grandi barili detti *mezze botti*. In quanto al siroppo, lo si cuoce nuovamente ed a parecchie riprese, fino a che non dà più cristalli. Allora è molto denso e di un colore bruno molto carico; in questo stato gli si dà il nome di *melassa*, e lo si utilizza principalmente per la fabbricazione del rhum.

Operando come abbiamo detto, non si estrae che il 5 o 6 per 100 di zucchero cristallizzabile, sebbene la canna ne contenga quasi il 20 per 100; il resto si trova nelle canne già spremute e nella melassa. Quest'enorme *deficit* è dovuto al cattivo metodo d' estrazione, che a sua volta è l' effetto dell' organizzazione viziosa della fabbricazione, alla quale si rimedierà colla separazione assoluta del lavoro agricolo, dal lavoro manifatturiero. Questa separazione è già in via di operarsi, e, da qualche anno, esistono alla Martinica

e nella Guadalupa, che ne presero l'iniziativa, dei vasti stabilimenti organizzati sul nuovo principio, nei quali il rendimento sorpassa il 10 per 100, senza contare l'economia della mano d'opera e sulle spese generali, che sono gravissime. Aggiungiamo poi che gli zuccheri di queste fabbriche sono sempre più belli e più puri, e che per certi usi possono entrare direttamente nella consumazione.

Trattamento delle barbabietole. — Le barbabietole sono vendute ai fabbricanti dai coltivatori. Arrivate alla fabbrica, vengono sottomesse successivamente alle seguenti operazioni: la *lavatura*, la *grattugiatura*, la *pressione*, la *defecazione*, la *filtrazione*, l'*evaporazione*, la *cotta*, la *cristallizzazione*, la *sgocciolatura*.

Mediante la *lavatura* si puliscono i tuberi dalla terra e dalla sabbia che vi aderisce. Per ciò si fanno passare in un *lavatore meccanico*, gran cilindro traforato ed un po' inclinato, che gira con una velocità di 12 a 15 giri al minuto in una cassa semipiena d'acqua. Talvolta si sostituisce a questo apparecchio un tamburo di lamiera tempestato di buchi.

La *grattugiatura* ha per oggetto di lacerare le piccole cellule che racchiudono il succo. La macchina, colla quale viene effettuata, è generalmente un cilindro di $0^m,30$ a $0^m,40$ di diametro interno, che gira con una velocità di 700 ad 800 giri al minuto, e che è fornito di lame da sega parallele all'asse. A misura che le barbabietole si presentano, degli organi speciali le spingono contro queste lame, la cui sporgenza non sorpassa un millimetro. Un filo d'acqua, che cade costantemente, scioglie la *polpa* e le impedisce di insudiciare di troppo i denti delle seghe.

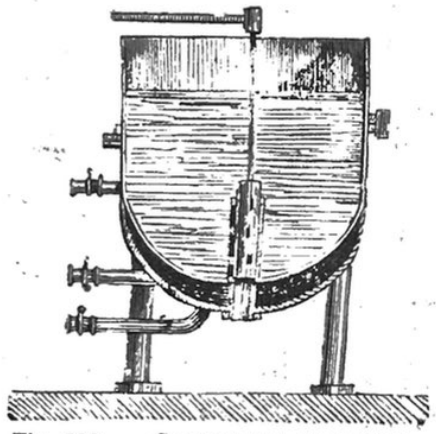


Fig. 220. — CALDAJA DA DEFECARE.

La polpa è una poltiglia composta di parti liquide e di materie solide. Quando esce dalla grattugiatura è di un bianco roseo; ma non tarda ad annerirsi al contatto dell'aria, il che indica un principio di alterazione. È dunque importante di sottometterla al più presto alla *pressione*, per estrarne il sugo zuccherino. In conseguenza, bisogna affrettarsi a riempirne dei sacchi di lana o di crine. Si mettono questi sacchi gli uni sugli altri, separandoli con dei graticci metallici; poi si portano, così messi gli uni sopra gli altri, sulla piattaforma di un poderoso torchio idraulico il quale, dopo due o tre pressioni successive, fa uscire da 70 ad 80 per 100 di sugo ed anche più, secondo la qualità delle barbabietole adoperate. La polpa spremuta che resta nei sacchi rassomiglia a focaccie piatte e ben secche; la si adopera per l'alimentazione del bestiame, pel quale costituisce un eccellente ingrasso.

Il succo, come viene fornito dal torchio, è torbido e molto più carico del succo di canna di sostanze eterogenee fermentabili. Vi è dunque la necessità di procedere immediatamente alla sua *defecazione*. Per ciò si adoperano delle caldaje a doppio fondo (fig. 220), scaldate a vapore. Dopo avere portato il liquido alla temperatura di 60° a 85°, vi si aggiunge una quantità di calce spenta, che varia secondo la natura e la qualità delle barbabietole, e si

scalda fino a 90° e 95°. Sotto l'influenza del calore, le sostanze eterogenee si combinano colla calce e salgono alla superficie, dove formano delle schiume fangose, dense e compatte, che si tolgono per cederle all'agricoltura, che le usufruisce come ingrasso.

Fig. 221. — Il tabacco è divenuto d'uso generale in Europa.

Il succo purgato è limpido, ma d'un colore di ambra. Contiene inoltre una piccola proporzione di calce libera. Lo si scolora, e nel tempo stesso lo si libera dalla calce filtrandolo. Si comincia collo scaldarlo in una seconda caldaja da defecare simile alla prima, e nella quale si fa giungere una corrente d'acido carbonico che s'impadronisce della calce. In seguito lo si dirige

in grandi tinozze, ove il carbonato di calce si deposita rapidamente. Per ultimo lo si manda in filtri pieni di nero animale in grani, che ha già servito a filtrare del sugo a 25°. Questi apparecchi (fig. 222), chiamati *filtri Dumont*, dal nome del loro inventore, sono grandi cilindri verticali di lamiera aventi almeno 1 metro di diametro e da 2 a 9 metri d'altezza. Sono muniti nella loro parte inferiore di un doppio fondo *AA*, forato da buchi, sul quale si stende una tela umida, e sopra questa tela si mette strato per strato, ammucchiandolo, il nero già prima bagnato. Quando i cilindri son quasi pieni, si copre il nero con una tela umida, poi con un coperchio *BB* crivellato di fori, e si fa arrivare il succo su quest'ultimo per mezzo di un robinetto a galleggiante *R*. Il liquido per tal modo attraversa, dall'alto in basso, la colonna filtrante ed arriva al robinetto d'uscita *R'* limpido e quasi scolorato. Nelle grandi officine generalmente si impiega una batteria di tre filtri consimili, che comunicano a due a due, per mezzo di tubi, e che il succo percorre successivamente. In codesta guisa, subisce una triplice filtrazione, lo che permette di spingere l'imbiancamento al massimo limite consentito dalle proprietà scoloranti del carbone.

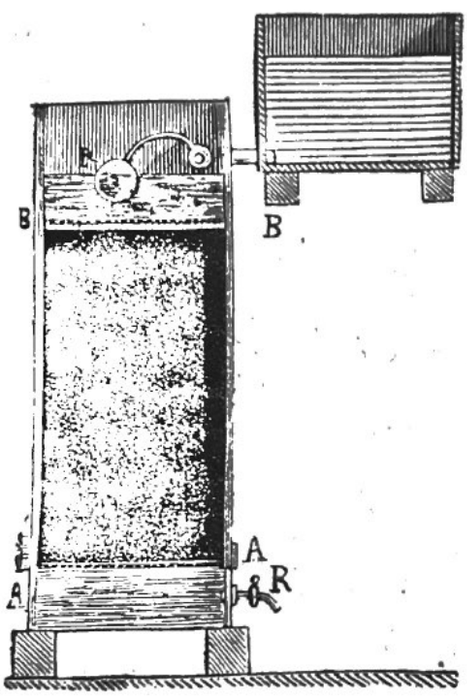


Fig. 222. — Filtro Dumont.

Dopo la filtrazione incomincia la concentrazione del succo: ed è in ciò che consiste l'*evaporazione*. Molte invenzioni furono ideate per effettuarla; ma da una ventina d'anni a questa parte nelle fabbriche più importanti si opera a bassa temperatura e nel vuoto, per mezzo di un apparecchio detto a *triplo* effetto, inventato a quanto sembra dall'ingegnere americano Rillieux, e che fu poi perfezionato da Cail, meccanico a Parigi.

Terminata l'evaporazione, si fa passare il siroppo su filtri al nero, per iscolorarlo ancora di più; poi si procede alla *cotta*. Questa operazione, che in ultima analisi non è che la continuazione della precedente, ha per oggetto di concentrare il succo al grado voluto perchè le particelle zuccherine possano cristallizzarsi. Dal modo come quest'operazione è condotta dipende in gran parte la qualità dello zucchero e la rendita del siroppo. Per effettuarla, si impiegano caldaje simili a quelle che servono per l'evaporazione. Si riconosce che questa è compiuta per mezzo d'un assaggio, del quale esistono parecchie sorta, corrispondenti ciascuna ad un grado diverso di concentrazione. Per conoscere a qual punto sia arrivata la cotta, si prende una goccia di siroppo tra il pollice e l'indice; se allora, separando rapidamente le dita si ottiene un filo disteso, dicesi che il siroppo è cotto *al filo;* se il filo si spezza e forma, risalendo, un uncinetto, si ha la cotta *all'uncino*. Si evapora sino all'una ed all'altra di queste prove secondo la natura del succo.

Raggiunta che abbia il siroppo una concentrazione sufficiente, lo si assoggetta alla *cristallizzazione*. A tal uopo lo si versa ancora bollente in grandi bacini, chiamati *rinfrescatori*. Si lascia che la cristallizzazione incominci, e, quando alcuni grani sono formati, si agita la massa per bene ripartirli. Final-

mente, appena che la temperatura è discesa a 50° o 55°, si distribuisce il siroppo in grandi vasi conici (fig. 223), nei quali termina di cristallizzarsi, il che avviene nello spazio di 24 a 36 ore. Quei vasi sono di terra cotta, di lamiera galvanizzata o di rame stagnato, e si drizzano sulla punta alla cui estremità è praticato un buco che si chiude con un turacciolo di tela bagnata; si chiamano *forme* o *stampi*.

Dopo la cristallizzazione viene la *sgocciolatura*, operazione destinata a liberare lo zucchero dalle porzioni di siroppo non cristallizzate e che costituiscono la *melassa*. La si fa in un'officina speciale chiamata *purga*. Di mano in mano che le forme arrivano in questa officina, si levano loro i turaccioli che ne chiudono le punte, si fora con un succhiello l'estremità conica di ogni pane per facilitare lo scolo della melassa; finalmente si collocano colla punta in giù in un numero eguale di vasi, o meglio ancora, le si dispongono su larghi banchi muniti di fori, sotto ai quali corre una grondaja di zinco che conduce tutte le melasse in un serbatojo comune. Appena terminata la sgocciolatura si capovolgono tutte le forme sulla base per farne uscire i grani, e se ne agevola l'uscita battendo piccoli colpi sulle forme stesse. Dopo ciò altro non resta che portare i pani nella stufa affinchè si asciughino, poi spezzarli grossolanamente se sono troppo grossi, e spedirli alle raffinerie.

Fig. 223. — Forma.

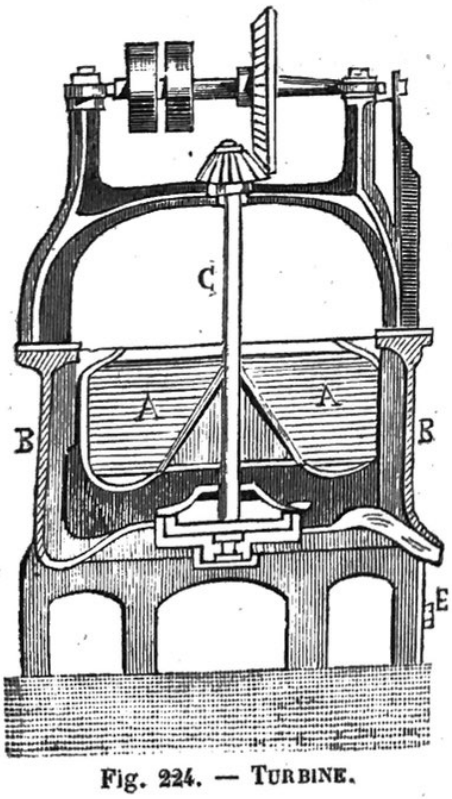


Fig. 224. — Turbine.

Da alcuni anni a questa parte, nelle grandi fabbriche si è introdotto l'uso di abbandonare le forme, che al postutto sono dispendiose ed incomode. In questo caso, quando il siroppo è cotto al grado voluto, lo si versa in un *riscaldatojo*, vale a dire in una caldaja a doppio fondo, di cui si eleva la temperatura, per mezzo del vapore, a 78° o 80°. Si agita di quando in quando per ottenere una cristallizzazione granita, poi, quando lo zucchero si è formato in massa, lo si porta in casse di lamiera galvanizzata il cui fondo è talvolta crivellato di buchi, tal altra consiste in una tela metallica. In questo sistema la sgocciolatura è rapidissima. Si procede con velocità ancora molto maggiore per mezzo del *turbine*, cioè di un apparecchio a forza centrifuga simile a quello che si adopera per levar l'acqua ai tessuti. Questo apparecchio (fig. 224), chiamato *diavolo*, *turbine* o *trottola*, consta di una gabbia di tela metallica *A A*, situata nel centro di un involucro di ghisa *B B*, ed attaccata per la base ad un albero verticale *C* che fa 1200 giri al minuto. Lo zucchero greggio viene introdotto nella gabbia dopo essere stato ridotto in poltiglia liquida con siroppo bianco, alla temperatura di circa 60°. Quando la macchina è in moto, la materia pastosa per effetto della forza centrifuga vien projettata

contro le pareti laterali della gabbia, e le parti liquide che contiene, sfuggono dalle maglie della tela e sgorgano al di fuori pel becco *E*. In pari tempo il siroppo bianco, sciogliendo la melassa e lavando i cristalli dello zucchero contribuisce assai a sbiancare quest'ultimo. Si riesce così a sgocciolare lo zucchero in pochi minuti ed inoltre gli si imparte una bianchezza impossibile ad ottenersi coi metodi antichi.

I siroppi bruni o melasse che colano dalle forme, dalle casse o dai turbini, vengono poscia ricotti, sia direttamente, sia dopo essere stati diluiti con acqua e passati sul nero in grani.

Si concentrano in seguito un po' più della prima volta, e se ne estrae, mediante la cristallizzazione, uno zucchero chiamato di *secondo getto*, per distinguerlo da quello ottenuto colla precedente operazione, che dicesi zucchero di *primo getto*. Trattando le melasse di quei secondi zuccheri si può fabbricare anche di quello di *terzo getto*. Il turbine, applicato al lavoro di quei siroppi permette di ottenere in meno di un'ora risultati che altra volta non si producevano che in capo ad un mese e più. Finalmente, altro progresso, da alcuni anni in qua, in molte fabbriche si adopera un apparecchio (fig. 225) il quale, mentre opera la cottura nel vuoto, permette di far cristallizzare il siroppo nell'apparecchio stesso. Questo arnese consta di una caldaja *A*, nella quale trovansi tre serpentini sovraposti *a b c*, destinati a ricevere il vapore, e che, per mezzo di un tubo *D*, comunica con un condensatore *B*, ove si fa il vuoto per mezzo di una pompa aspirante *C* e con una jezione d'acqua fredda. Il siroppo arriva dal tubo *T*. Quando questo ha versato nella caldaja tanta copia di liquido che sorpassi il serpentino *a*, si lascia entrare il vapore nel serpentino *a* e nel *b*, e non lo si introduce nell'inferiore *c*, se non quando l'evaporazione ha fatto scendere il livello del liquido sino in *b*. Appena è cotto al *filetto*, pel tubo *T* e senza arrestare il vapore, si fanno frequenti aspirazioni di succo, mantenendo sempre il siroppo al punto di cottura. In capo a 25 o 30 minuti, i grani principiano a formarsi; da prima sono piccoli, ma poi a poco a poco si ingrossano. Circa un'ora dopo, si lascia entrare il succo continuamente, e non si chiude il robinetto del tubo *T* che al momento in cui si giudica la caldaja piena quanto basta. Allora non resta più che da continuare a far bollire, ma diminuendo la pressione di vapore. La cotta si considera terminata quando una piccola quantità di siroppo, presa sul pollice ed immersa bruscamente nell'acqua fredda si trasforma in una palla ben solida. A questo punto, si ferma la pompa, si ridà l'aria, e dalla valvola *S*, si fa cadere la massa cotta in un serbatojo inferiore, donde la si estrae, dopo 10 o 12 ore di riposo, per sottometterla al turbine. In questo modo le due operazioni si fanno nel medesimo tempo, e basta poscia turbinare i grani per averli abbastanza asciutti e spogli di melassa.

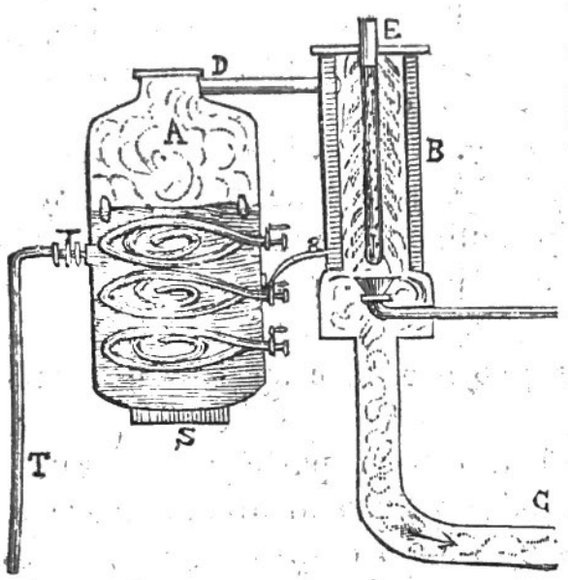


Fig. 225.
APPARECCHIO PER LA COTTA IN GRANI.

Lo zucchero come ci arriva dalle colonie e come esce dalle fabbriche indigene, è lo zucchero *greggio* del commercio o *cassonata*. È quasi sempre sotto forma di polvere sabbiosa o granulata, più o meno colorata in giallo o in bruno. Inoltre, è impregnato di melassa e contiene dal 3 al 4 per 100 di

Fig. 226. — Santeul fu avvelenato con tabacco da fiuto.

sostanze eterogenee, terra, sabbia, avanzi legnosi, sali diversi, ecc., che gli impartono un sapore disgustoso e la proprietà di alterarsi assai facilmente. Lo si adopera qualche volta in questo stato; ma in generale non entra nella consumazione che dopo essere stato *raffinato*, vale a dire portato con operazioni speciali allo stato di *zucchero bianco ed in pani*.

La *raffinatura* si effettua nel modo stesso così per lo zucchero di canna come per lo zucchero di barbabietola. Anzi, quasi sempre, i raffinatori li mescolano assortendoli secondo la loro colorazione e le loro qualità differenti.

I barili contenenti lo zucchero sono vuotati in una camera lastricata detta *pila* o *vasca da zucchero*, e si ha cura di mettere da parte per trattarle da sole le agglomerazioni esistenti che vi si trovano. Si lavano poscia i barili con un getto di vapore per distaccarne le ultime particelle zuccherate, e tale manipolazione si chiama *sgrassatura* o *purga*.

La raffinatura non comincia veramente che dopo la sgrassatura. Essa comprende le seguenti operazioni; la *liquefazione*, la *chiarificazione*, la *filtrazione*, la *cotta*, la *cristallizzazione*, la *sgocciolatura*, l'*interramento* o *chiarificazione*, l'*infornatura*, la *preparazione*.

La *liquefazione* consiste nel passare lo zucchero allo staccio, poi nel scioglierlo con circa metà del suo peso d'acqua in una caldaja a doppio fondo simile a quella che si adopera per la defecazione del succo di barbabietole. Quando è ben sciolto si procede alla *chiarificazione*. A questo scopo, vi si stempera 5 per 100 di nero animale fino, e quando l'ebollizione sta per cominciare, vi si versa 1/2 per 100 di sangue di bue sbattuto in 4 o 5 volte il suo volume d'acqua, agitando fortemente dal basso in alto con un istrumento adattato. L'albumina di quel sangue involge le materie eterogenee e le riunisce sotto forma di schiuma. Dopo alcune bolliture, si ritira il siroppo, che prende il nome di *chiaretto*, e lo si filtra.

La *filtrazione* si effettua mediante un apparecchio di speciale disposizione, che si chiama *filtro Taylor*, dal nome del suo inventore. È una cassa rettangolare di legno, foderata internamente di rame, ed avente di solito 2 metri di lunghezza sopra 1 metro di larghezza e di altezza. In questa cassa sono tesi verticalmente pei loro due capi venti o venticinque sacchi di cotone velluto, contenenti ciascuno un graticcio di vimini per mantenerne staccate le pareti. Il siroppo è versato nello spazio libero che separa i sacchi; esso penetra a poco a poco in questi ultimi, li riempie e finalmente scola da un'apertura praticata nella loro parte inferiore, in un doppio fondo, da cui un robinetto permette di estrarlo. Il trattamento di 350 chilogrammi di *chiaretto* domanda appena 20 minuti. Uscendo da questo apparecchio il siroppo non è ancora interamente scolorato. Si completa la sua scolorazione facendolo passare sopra un filtro Dumont.

La *cotta* o *concentrazione* si fa in un apparecchio atto a cuocere nel vuoto, e la si dirige nella stessa guisa che si adopera nella fabbricazione dello zucchero greggio. Essa non esige che 14 o 16 minuti, ed una temperatura di circa 60° a 69°.

Il siroppo concentrato è condotto in un *riscaldatojo*, apparecchio di cui abbiamo già parlato, che si scalda a 80°, e nel quale si effettua la *chiarificazione*. Lo si agita più o meno secondo che si vogliono produrre zuccheri porosi o zuccheri compatti e, quando i grani stanno per formarsi, si versa il siroppo in vasi conici detti *forme*, la cui cima è munita di un buco previamente chiuso con un turacciolo di tela bagnata. Le forme sono messe in piedi sulla punta, quelle delle file esterne sostenute da pezzi di ghisa. Si riparano dalle correnti d'aria, si mantiene la temperatura del laboratorio a 30° o 35°. Ben-

tosto, si produce sulla superficie delle forme uno strato cristallino, che si spezza e che si mescola alla massa; senza questa manipolazione, la cristallizzazione non si farebbe regolarmente.

Dopo 8 o 10 ore, la parte cristallizzabile del siroppo essendosi abbastanza solidificata, si portano le forme in camere speciali dette *granai*. Ivi si toglie loro il turacciolo; poi, dopo aver praticato un foro nei pani, si schierano colla punta in giù, sopra casse bucate e munite sotto di un canale per ricevere la melassa: allora succede la *sgocciolatura;* essa dura sei o sette giorni. In certe fabbriche la si effettua in 25 o 30 minuti servendosi d'un apparecchio detto *succhiatore*. È una pompa aspirante che comunica con tubi di rame o di ghisa, di piccolo diametro, posti orizzontalmente vicino al suolo del laboratorio e portanti corte tubulature verticali munite di robinetti. Queste sono provvedute di imbuti in ciascuno dei quali entra la punta di una forma da sgocciolare; un anello metallico loro annesso rende la chiusura assolutamente ermetica. Quando funziona la pompa, essa fa il vuoto nei tubi ed aspira il siroppo, che passa in un serbatojo comune. Invece del succhiatore, si adopera talvolta un apparecchio costrutto sullo stesso principio del turbine, ma disposto in modo diverso. Consiste in un tamburo di ghisa forato da numerose aperture, e che gira con una velocità di 250 a 300 giri al minuto. Le forme vengono poste nelle aperture, colla punta in fuori, e basta una ventina di minuti perchè siano completamente sgocciolate.

Dopo sgocciolati, i pani si sbiancano raschiandone il fondo durissimo e sostituendovi un *fondo* di zucchero bianco in polvere e di una poltiglia di argilla. L'acqua di questa poltiglia, saturandosi collo zucchero di fondo, forma un siroppo bianco che filtrando lentamente attraverso alla massa, spinge davanti a sè il siroppo colorato e lo fa uscire dal buco praticato nei pani. Si lascia a posto l'argilla per sette o otto giorni dopo, di che la si rinnova almeno due o tre volte, ed ogni volta si ristabilisce il fondo. È in questo modo che i pani acquistano una bianchezza completa.

Alla sbiancatura tengono dietro due altre operazioni: la prima consiste nel pulire la base dei pani, la seconda nell'estrarli dalle forme. Puliti che sieno i pani, si coprono con un cono di carta forte o di cartone sottile, perchè la loro superficie non possa lordarsi, e si espongono all'aria durante ventiquattro ore prima di portarli nella stufa.

Al punto in cui è arrivato, lo zucchero è umido e friabile. Lo si rende asciutto e solido coll'*infornaura*. Le stufe che generalmente si adoperano sono specie di grandi camini rettangolari, scaldati da correnti d'aria calda, e divisi in parecchi ordini da impalcature traforate. La temperatura vien elevata gradatamente sino a 50°, massimo che non si potrebbe oltrepassare senza che ne risultassero gravi inconvenienti. L'essiccazione è completa in sei od otto giorni, secondo la grossezza dei pani. La si giudica giunta al termine conveniente, quando, battendo lo zucchero con un corpo duro, per esempio una chiave, dà un suono pieno. Allora si lascia che i pani si raffreddino lentamente, e non si tolgono dalla stufa che quando sono perfettamente asciutti. Per ultimo si involgono nella carta.

Lo zucchero raffinato è solitamente messo in commercio in pani di diverse dimensioni. Talvolta è sotto forma di polvere fina, indicata sotto il nome di

cassonata bianca, per distinguerla dalla cassonata o zucchero greggio. In quest'ultimo caso, dopo la chiarificazione, quando è preso in massa, invece di distribuire il siroppo nelle forme, lo si porta dal riscaldatojo nelle casse di lamiera, a fondo tempestato di buchi, di cui abbiamo parlato, e si finisce di sgocciolarlo col turbine.

Gli usi dello zucchero sono tanto conosciuti che riuscirebbe inutile enumerarli. Nella farmacia e nell'economia domestica, lo si adopera per rendere più gradevoli un'infinità di preparazioni. Le arti del cioccolatajo, del confettiere e del liquorista non esisterebbero senza di esso. Siccome preserva da ogni alterazione le materie animali e vegetali, si ricorre giornalmente ad esso per conservare le carni ed i frutti. Sotto questo rapporto, in quanto concerne le carni, è anche preferibile al sale, perchè possiede la proprietà di non mutarne l'aspetto.

I più importanti residui dell'industria dello zucchero sono: la *polpa* spremuta delle barbabietole, le *schiume* provenienti dalle defecazioni, il *nero* delle filtrazioni, e le *melasse*, o porzioni di siroppo che non hanno potuto cristallizzarsi. La polpa è venduta ai coltivatori, che l'adoperano pel nutrimento del bestiame. Le schiume ed i neri sono utilizzati per la preparazione di parecchi ingrassi. In quanto alle melasse, siccome contengono ancora una porzione fortissima di zucchero cristallizzabile, se ne fanno diversi usi, secondo che provengono dal trattamento delle canne o da quello delle barbabietole. Siccome le melasse di canne hanno un gusto buonissimo, sono consumate in Europa dai fabbricatori di pan pepato e dai birrai, mentre nei paesi di produzione sono adoperate per fabbricare rhum, tafià e parecchi altri liquori. Quelle di barbabietole non possono avere le stesse applicazioni, perchè hanno un sapore disgustoso; ma, mediante processi ingegnosi, si è arrivati ad estrarre la maggior parte della materia zuccherina, innovazione notevole che è esercitata, su larga scala, in officine speciali. Il resto è dato ai distillatori, che ne traggono una varietà d'alcool.

Sebbene la consumazione dello zucchero sia aumentata prodigiosamente dal principio di questo secolo, essa è ancora ben lungi dall'aver raggiunto, sopratutto in Francia, lo sviluppo reclamato dagli igienisti nell'interesse della salute pubblica. È da desiderarsi che l'uso di questo prodotto possa entrare nelle abitudini dei campagnuoli, pei quali sarebbe utilissimo; renderebbe più salubri, più graditi e più facili da conservarsi i frutti di cui si nutrono. D'altra parte, è un fatto incontestabile che lo zucchero è uno degli agenti più proprii a completare le proprietà digestive di una quantità di sostanze alimentari.

Miele. — Il miele non è una specie distinta di zucchero. Quale lo si trova nei *favi* degli alveari costrutti dalle api, è liquido, ed allora è quasi totalmente costituito da *zucchero invertito*, associato ad una quantità di zucchero di canna. Qualche tempo dopo la sua estrazione dai favi, o nei favi stessi, se si tarda troppo a levarlo, si coagula in massa per effetto della cristallizzazione del *glucosio*.

Il *miele* racchiude di più un principio aromatico speciale, ma variabile, e quando è meno puro, alquanta *cera*, una materia resinosa detta *prepolis*, un acido, *mannite* ed anche della *covata*, cioè dei mucchi di uova, di larve e di ninfe contenute nel favo, ed altre materie azotate.

Le piante hanno un' influenza marcatissima sulla natura e sulle proprietà del *miele*. Difatti le api che fanno bottino sulle piante aromatiche della famiglia delle labiate, producono dei mieli eccellenti, mentre non ne danno che dei colorati, liquidi o disgustosi, come i mieli di Bretagna, quando

Fig. 227. — A Giava, gli indigeni intingono le loro frecce nel curare.

vanno a nutrirsi sui fiori di erica o di grano saraceno. Le piante velenose, il giusquiamo, l' aconito, ecc., forniscono mieli che danno il capogiro ed anche il delirio a coloro che ne mangiano. Senofonte narra che taluni soldati avendo mangiato una specie di miele che si raccoglieva nei dintorni di Eraclea, caddero ammalati e che alcuni presentarono tutti i sintomi dell'ub-

briachezza, altri quelli della pazzia furiosa, molti quelli dell'avvelenamento (fig. 216 a pag. 589).

Se il miele sia il risultato di una secrezione animale, o se esista nei fiori, è una questione ancora molto oscura. Tuttavia nel *nettare* o succo viscoso e zuccherino dei fiori, non si trova il miele completamente formato; ma la proporzione dello zucchero di canna è assai più forte in certi fiori.

Ai giorni nostri, il miele è pure adoperato frequentemente, come medicamento oltre che come alimento. Associato all'aceto, forma un siroppo detto *ossimiele*. Se lo si scioglie nell'acqua, e si lascia fermentare il liquido, si ottiene una bevanda gradita, che rassomiglia al vino moscato, ed è conosciuta da lungo tempo sotto il nome d'*idromele;* se ne fa un uso estesissimo in Russia, in Polonia e nel nord dell'Europa. Fu la prima bevanda fermentata conosciuta; era generalmente conosciuta nelle regioni asiatiche ed in Grecia. Ai giorni nostri, *il miele* è adoperato nella fabbricazione di certi dolci. È col miele che gli antichi preparavano i loro frutti canditi. La confettura dei Greci, che fu trasmessa fino ai nostri giorni in tutta la sua ingenuità, si componeva di ceci torrefatti dolcificati con miele cotto. Era l'embrione dei nostri *torroni* e dei nostri *croccanti*. Ma in Atene l'arte del confettiere si perfezionò e produsse qualche cosa di meglio. Si faceva pure uso del miele nella pasticceria e negli intingoli. I vini melati erano stimatissimi.

Alcali organici. — Generalità. — Vi è un certo numero d'*alcali organici* che si conoscono da lungo tempo, ma di cui si ignora ancora il posto. Questi alcali naturali, esistono, combinati con acidi vegetali, nelle papaveracee, solanacee, ombrellifere, ecc. Hanno un'azione energica sull'economia animale; sono veleni violentissimi; certe piante devono ad essi le loro proprietà velenose; la medicina ne utilizza parecchi, che, in leggerissima dose, agiscono in modo proficuo in certe malattie. Citiamo fra questi alcali organici, la *morfina*, che si trova nell'oppio; la *nicotina* nel tabacco; la *stricnina*, nella noce vomica; il *chinino* e la *quinquina*, nella corteccia dei chinachina, ecc.

Tutti questi alcali si comportano come l'ammoniaca; possono unirsi direttamente cogli idracidi; ma si combinano cogli *ossalidi* solo prendendo un equivalente d'acqua.

I solfati, azotati, acetati e cloridrati di questi alcali sono solubili; cogli acidi ossalico, tartarico, gallico e tannico, formano invece dei sali neutri insolubili. Da ciò l'uso del tannino e del thè come contraveleno di questi corpi.

Essi sono generalmente solidi e fissi; alcuni però sono liquidi e volatili, come la *nicotina*. Quelli che sono liquidi e volatili non contengono ossigeno. Sono poco solubili nell'acqua, ma molto solubili nell'alcool bollente: la loro solubilità nell'etere, nel solfuro di carbonio e nella benzina, varia dall'uno all'altro; hanno un sapore acre ed amaro. Contengono tutti dell'azoto; e difatti si decompongono sotto l'influenza del solo calore, o in presenza della potassa, emanando vapori di ammoniache comuni composte. La loro costituzione è ignota; si suppone che si avvicinino al tipo dell'ammoniaca, e che presentino una costituzione analoga a quella della *nevrina* o *colina*.

In quanto all'estrazione degli alcaloidi, per gli alcali fissi insolubili nell'acqua, basta combinarli con un acido, per esempio l'acido cloridrico, che forma con essi un sale insolubile, e di precipitare l'alcali per mezzo del-

l'ammoniaca o di un carbonato alcalino, poi di purificarli. Rispetto a quelli che sono solubili nell'acqua, fa mestieri combinarli con un acido che produca con essi un sale insolubile o facilmente cristallizzabile, poi combinare l'acido con una base formante un sale insolubile nell'acqua o nell'alcool.

In quanto agli alcali volatili, si tratta direttamente la pianta dalla quale si estraggono con una soluzione alcalina, e si distilla, poi si purifica.

Alcali dell'oppio. — L'*oppio* è il succo delle capsule di papavero bianco; lo si ottiene incidendo le sue capsule verdi; esso appare da prima sotto forma di un liquido bianco latteo, che ben presto si imbruna per effetto dell'esposizione all'aria e si secca come le gomme. Se ne formano dei piccoli pani che si involgono nelle foglie di *rumice* o di *papavero*. Gli è così che arriva da Smirne, da Costantinopoli, dalla Persia, dalle Indie, ecc. Le proprietà narcotiche e stupefacenti dell'oppio furono conosciute dai popoli della più remota antichità. In Europa, non è mai impiegato ove non sia come farmaco, a piccole dosi e colla massima circospezione; ma tutti i popoli orientali, dalla Turchia e l'Egitto sino al Giappone ed alle isole del mare Azzurro, lo masticano o lo fumano per procurarsi una specie di ebbrezza che li immerge in uno stato di estasi malauguratamente seguito da una prostrazione di forze e da un abbrutimento fisico e morale che finisce colla morte (fig. 217 a pag. 593).

L'oppio è la base del *siroppo diacodio*, del *laudano*, ecc., che i medici prescrivono di frequente per calmare i dolori e provocare il sonno.

Esiste nell'oppio una serie di principii che possiedono proprietà distinte e che si devono far agire separatamente sull'economia. Così, la *tebaina*, che è la più velenosa delle basi per gli animali, non lo è più per l'uomo, almeno a pari grado. Infatti, l'uomo può ingojare senza pericolo sino a 15 centigrammi di cloridrato di tebaina. La *codeina*, per esempio, che è meno pericolosa della tebaina per l'animale, lo è per converso assai per l'uomo. La *narceina*, che è la più soporifica delle basi dell'oppio per l'animale, lo è meno della *morfina* per l'uomo. Ma il sonno che essa procaccia è calmo e riparatore, e stanca meno di quello che dà la *morfina*. Claudio Bernard dimostrò che la morfina non occupa che il quarto posto nell'ordine tossico relativamente agli animali; per converso, essa sarebbe la più attiva dalle basi oppiacee sull'uomo.

Tabacco. — Il tabacco, che è divenuto d'un uso così generale e costituisce uno dei redditi più sicuri di uno Stato, presenta un duplice interesse: agricolo ed industriale. La coltivazione di questa pianta si pratica in molti paesi in Europa, in Asia, in Africa, e sopratutto in America; le qualità variano molto secondo i terreni nei quali lo si raccoglie, più che secondo il clima: i tabacchi che contengono molta *nicotina* vengono preferiti per farne tabacco da fiuto; gli altri lo sono per ridurli da fumo (fig. 221 a pag. 597).

Fra i tabacchi esteri, quelli dell'Avana e di Giava sono impiegati per la fabbricazione dei sigari; il *debreczin* d'Ungheria, il *maryland* per tabacco da pipa; il Kentucky è usato in tutte le fabbricazioni. Il virginia, l'olanda, (amaro, forte) servono pel tabacco in polvere. I tabacchi di Francia sono pure impiegati per l'uno o per l'altro di quegli usi, secondo la loro ricchezza in *nicotina*. Quelli dei dipartimenti del Lot, del Lot-et-Garonne, del Nord, d'Ille-et-Vilaine, che è il meno vantaggioso, servono per tabacco in polvere; quelli del Nord e dell'Alsazia per tabacco da fumo. La forza del tabacco

dipende dalla quantità di *nicotina* che contiene; e la quantità dipende dalla proporzione di ammoniaca, dalla fermentazione che gli si fece subire; se questa fu debole, ne contiene poca. Il profumo, che non è dovuto nè alla nicotina nè alla ammoniaca, si produce durante la fermentazione in massa.

Si sa che il tabacco è un veleno violento. Santeul, canonico regolare dell'abbadia di San Vittore a Parigi, e che si rese celebre per le sue poesie latine, morì nel 1697, avvelenato con tabacco da fiuto. Egli era uno dei famigliari della casa di Condé. Una sera, a Digione, in una cena presso il duca di Condé, questi si divertì a satollare Santeul di vino di Sciampagna, e, passando da uno scherzo all'altro, finì col rovesciare la sua tabacchiera piena di tabacco di Spagna in un gran bicchiere di vino e di farlo bere a Santeul per vedere la smorfia che farebbe. Non ebbe da attendere molto; i vomiti e la febbre assalirono l'infelice poeta, che in quarant'otto ore morì fra spasimi infernali (fig. 226 a pag. 601).

Curare. — Fu dopo la scoperta degli alcaloidi che si potè rendersi conto della prodigiosa attività dei succhi e degli estratti coi quali gli Indiani avvelenano le loro frecce. Citeremo soltanto il terribile *curare* che, come dicono i selvaggi, « uccide piano piano » e che è composto dei succhi riuniti di quattro specie di liane.

Il *curare* è sotto forma di un siroppo denso, di un color bruno cupo, che può essere conservato a lungo senza che perda la sua forza. Basta intingere una volta la punta delle frecce per ottenere lo scopo (fig. 227 a pag. 605). Appena toccato dal dardo terribile lanciato con una cerbottana, il volatile o la scimia, scopo ordinario dei colpi dell'indiano, rimane come colpito da stupore e conserva appena un po'di forza per fare alcuni movimenti. L'azione del veleno è sopratutto d'una rapidità inaudita sugli uccelli; sui mammiferi ritarda di qualche secondo; sui rettili, non si manifesta che in capo ad alcune ore. Il *curare* presenta la medesima particolarità del veleno dei serpenti: può essere mangiato ed introdotto nello stomaco senza che la di lui presenza rechi nessun disturbo all'imprudente che lo ha ingojato; mentre da un altro lato, se per disgrazia uno si punge con un ago intinto in una soluzione di curare, muore fulminato. Humboldt tentò questa prova sulle sponde dell'Orenoco; egli mangiò impunemente di quel veleno, il quale, in conclusione, non è mortifero che quando si mescola direttamente alla massa del sangue.

FINE.

CLERC

—

CHIMICA POPOLARE